

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~

*Seduta del 19 maggio 1912.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

—

### MEMORIE E NOTE

#### DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Sopra certi sistemi di superficie pseudosferiche collegati ai sistemi di Weingarten.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

Nei miei antichi studi sulle famiglie di Lamé composte di superficie a curvatura costante ho dato il nome di *sistemi di Weingarten* a quei particolari sistemi tripli ortogonali, nei quali la curvatura delle superficie della detta famiglia è la medesima costante per tutte <sup>(1)</sup>. Mi propongo nella presente Nota di far conoscere una classe più generale di sistemi di superficie pseudosferiche, a cui si perviene colle considerazioni seguenti.

Suppongasi di avere un sistema *pseudosferico* (W) di Weingarten. La corrispondenza che viene segnata sulle superficie pseudosferiche del sistema dai punti di incontro colle loro traiettorie ortogonali gode della seguente proprietà, che conviene qui enunciare esplicitamente:

a) *Sulle superficie W del sistema si corrispondono le linee asintotiche ed i loro archi corrispondenti sono eguali (ciò che ha per conseguenza il corrispondersi anche delle linee di curvatura).*

Ora possiamo più in generale considerare sistemi  $\infty^1$  di superficie pseudosferiche di egual raggio R, che si corrispondano punto per punto, in

(1) Cfr. la mia Memoria del 1885: *Sopra i sistemi tripli ortogonali di Weingarten* nel tomo XIII, ser. 2<sup>a</sup> degli Annali di Matematica, ovvero il Cap. XXIV, vol. II delle mie *Lezioni di geometria differenziale* (2<sup>a</sup> ediz.). Ved. anche Darboux, *Leçons sur les systèmes orthogonaux*, livre II, chap. VI.

modo che la proprietà *a*) venga conservata, però le traiettorie dei singoli punti, invece di tagliare ad angolo retto le superficie pseudosferiche, le tagliano sotto un angolo costante qualunque.

Denotando con  $\frac{\pi}{2} - \sigma$  il valore costante di questo angolo, indicheremo questi sistemi di superficie pseudosferiche come sistemi  $(\Omega_\sigma)$ ; per  $\sigma = 0$  abbiamo i sistemi di Weingarten.

Un primo e più semplice esempio di sistemi  $(\Omega_\sigma)$  si ha nelle  $\infty^1$  superficie pseudosferiche  $S'$  che derivano da una fissa  $S$  per una trasformazione  $B_\sigma$  di Bäcklund; queste  $S'$  formano appunto un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , colla particolarità che qui le traiettorie dei singoli punti sono cerchi dello stesso raggio ( $= R \cos \sigma$ ).

Un altro singolare esempio di sistemi  $(\Omega_\sigma)$  viene fornito dalle generali elicoidi pseudosferiche. Ho dimostrato <sup>(1)</sup> che ogni tale elicoide, assoggettata ad un conveniente moto elicoidale attorno al suo asse, gode della proprietà caratteristica di tagliare sotto angolo costante le eliche traiettorie dei suoi punti. Per ciò il sistema delle  $\infty^1$  posizioni di questa elicoide è appunto un sistema  $(\Omega_\sigma)$ .

2. I sistemi generali  $(\Omega_\sigma)$  di superficie pseudosferiche comprendono, come si è detto, quali casi particolari, i sistemi  $(W)$  di Weingarten ai quali si riducono per  $\sigma = 0$ . Ma ciò che più importa osservare è che, inversamente, i sistemi generali  $(\Omega_\sigma)$  si ottengono dagli speciali  $(W)$  di Weingarten applicando a questi ultimi la così detta trasformazione  $L_\sigma$  di Lie. Conviene ricordare che questa trasformazione  $L_\sigma$  risulta dalle osservazioni seguenti. Le superficie pseudosferiche (il cui raggio  $R$  assumiamo per semplicità  $= 1$ ) dipendono biunivocamente dalle soluzioni  $\varphi(u, v)$  della equazione a derivate parziali

$$(I) \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = \operatorname{sen} \varphi \cos \varphi;$$

ogni tale soluzione  $\varphi$  individua *intrinsecamente* una corrispondente superficie pseudosferica, che possiamo indicare con  $S_\varphi$ , mediante l'espressione

$$ds^2 = \cos^2 \varphi du^2 + \operatorname{sen}^2 \varphi dv^2$$

del suo  $ds^2$  riferito alle linee di curvatura  $(u, v)$ . Si deve a Lie l'osservazione che: da una soluzione nota  $\varphi(u, v)$  della (I) se ne ottiene subito una nuova  $\bar{\varphi}(u, v)$  con una costante arbitraria  $\sigma$ , ponendo

$$\bar{\varphi}(u, v) = \varphi \left( \frac{u - v \operatorname{sen} \sigma}{\cos \sigma}, \frac{v - u \operatorname{sen} \sigma}{\cos \sigma} \right).$$

<sup>(1)</sup> Ved. il § 9 della mia Memoria: *Sopra una classe di deformazioni continue delle superficie pseudosferiche*, Annali di mat., ser. III, tomo 18 (1911).



Così la superficie pseudosferica  $S_{\sigma}$  ne individua una seconda  $S_{\bar{\sigma}}$ , che si dice derivata dalla prima per mezzo della trasformazione  $L_{\sigma}$  di Lie. Il significato della  $L_{\sigma}$  resta però in questo puramente analitico, giacchè la trasformata  $S_{\bar{\sigma}}$  non ha colla primitiva  $S_{\sigma}$  un rapporto di posizione necessariamente fissato, che si traduca in una costruzione geometrica nello spazio (come avviene per la trasformazione complementare e di Bäcklund).

Tanto più notevole sembra quindi che la trasformazione  $L_{\sigma}$  di Lie venga ora ad acquistare un significato geometrico nel passaggio dai particolari sistemi (W) di Weingarten ai generali ( $\Omega_{\sigma}$ ). E in effetto: se di ciascuna superficie pseudosferica  $S$  del sistema di Weingarten si prende la trasformata  $\bar{S}$  per una medesima  $L_{\sigma}$ , queste  $\infty^1$  trasformate  $\bar{S}$ , convenientemente collocate nello spazio, vengono appunto a costituire un sistema ( $\Omega_{\sigma}$ ).

Per tal modo le questioni concernenti l'esistenza ed il grado di arbitrarietà dei sistemi ( $\Omega_{\sigma}$ ) vengono ricondotte alle questioni analoghe già risolte pei sistemi (W) di Weingarten.

Aggiungiamo ancora che ai generali sistemi ( $\Omega_{\sigma}$ ) risultano applicabili la trasformazione complementare e quella di Bäcklund, come accade pei sistemi di Weingarten.

Riserbandomi di sviluppare in una prossima Memoria la teoria generale sopra indicata, mi limiterò qui a considerare un caso particolarmente notevole di sistemi ( $\Omega_{\sigma}$ ), dedotti con trasformazione di Lie, nel modo sopra descritto, da quei singolari sistemi di Weingarten che ho chiamato: *sistemi a flessione costante*.

3. In questi ultimi sistemi, di cui trattano i paragrafi 6, 10 della mia Memoria del 1885 <sup>(1)</sup>, le traiettorie ortogonali delle superficie pseudosferiche, di raggio  $R=1$ , hanno appunto la flessione costante  $=1$ . Tali sistemi si presentano sempre a coppie di sistemi *complementari*, corrispondenti alle rispettive forme:

$$ds^2 = \cos^2 \Phi du^2 + \sin^2 \Phi dv^2 + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial w} \right)^2 dw^2$$

$$d\bar{s}^2 = \cos^2 \Theta du^2 + \sin^2 \Theta dv^2 + \left( \frac{\partial \Theta}{\partial w} \right)^2 dw^2$$

dell'elemento lineare dello spazio, riferito al sistema triplo ortogonale  $(u, v, w)$ . Le funzioni  $\Phi(u, v, w)$ ,  $\Theta(u, v, w)$  delle tre variabili  $u, v, w$  (soluzioni della (I)) soddisfano al sistema caratteristico di equazioni a derivate parziali:

$$(a) \quad \begin{cases} \frac{\partial \Phi}{\partial u} + \frac{\partial \Theta}{\partial v} = \cos \Theta \sin \Phi \\ \frac{\partial \Phi}{\partial v} + \frac{\partial \Theta}{\partial u} = -\sin \Theta \cos \Phi \end{cases}$$

<sup>(1)</sup> Ved. anche *Lezioni*, vol. II, § 441.

$$(b) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u \partial w} = \cos \Theta \cos \Phi \frac{\partial \Phi}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial v \partial w} = \sin \Theta \sin \Phi \frac{\partial \Phi}{\partial w} \end{array} \right. \quad (c) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial u \partial w} = -\cos \Theta \cos \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \Theta}{\partial v \partial w} = -\sin \Theta \sin \Phi \frac{\partial \Theta}{\partial w} \end{array} \right.$$

Trasformiamo ora ad un tempo queste due soluzioni  $\Phi, \Theta$  della equazione fondamentale (I), mediante la trasformazione  $L_\sigma$  di Lie, nelle due nuove

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} \varphi(u, v, w) = \Phi \left( \frac{u - v \sin \sigma}{\cos \sigma}, \frac{v - u \sin \sigma}{\cos \sigma}, w \right) \\ \theta(u, v, w) = \Theta \left( \frac{u - v \sin \sigma}{\cos \sigma}, \frac{v - u \sin \sigma}{\cos \sigma}, w \right) \end{array} \right.$$

La soluzione  $\varphi(u, v, w)$  della (1) determinerà intrinsecamente, per ogni valore di  $w$ , una corrispondente superficie pseudosferica  $S_\varphi$ , come analogamente la  $\theta(u, v, w)$  un'altra superficie pseudosferica  $\bar{S}_\theta$ . Noi andiamo a verificare, conformemente a quanto abbiamo asserito al numero precedente, che le  $\infty^1$  superficie  $S_\varphi$ , convenientemente collocate nello spazio, formano un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , e medesimamente le  $\bar{S}_\theta$  un altro sistema  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ ; vedremo inoltre che questi due sistemi  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$  stanno fra loro in una relazione semplice notevole.

4. Le funzioni  $\varphi(u, v, w), \theta(u, v, w)$ , definite dalle (1), vengono a soddisfare ad un sistema di equazioni a derivate parziali, corrispondente alle (a), (b), (c), e cioè alle seguenti:

$$(A) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi}{\partial u} + \frac{\partial \theta}{\partial v} = \frac{\cos \theta \sin \varphi + \sin \sigma \sin \theta \cos \varphi}{\cos \sigma} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial v} + \frac{\partial \theta}{\partial u} = -\frac{\sin \theta \cos \varphi + \sin \sigma \cos \theta \sin \varphi}{\cos \sigma} \end{array} \right.$$

$$(B) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u \partial w} = \frac{\cos \theta \cos \varphi - \sin \sigma \sin \theta \sin \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v \partial w} = \frac{\sin \theta \sin \varphi - \sin \sigma \cos \theta \cos \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial w} \end{array} \right.$$

$$(C) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \theta}{\partial u \partial w} = -\frac{\cos \theta \cos \varphi - \sin \sigma \sin \theta \sin \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial w} \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial v \partial w} = -\frac{\sin \theta \sin \varphi - \sin \sigma \cos \theta \cos \varphi}{\cos \sigma} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial w} \end{array} \right.$$

Ritenendo per le superficie  $S_\varphi$  le solite notazioni, indichiamo con

$$(X_1, Y_1, Z_1), (X_2, Y_2, Z_2), (X_3, Y_3, Z_3)$$



i coseni di direzione, in ogni punto  $(x, y, z)$  di  $S_\varphi$ , delle tre direzioni principali (tangenti alle linee di curvatura  $v, u$  e normale alla superficie). Allora, per definire la opportuna collocazione delle  $\infty^1$  superficie  $S_\varphi$  nello spazio, sì che vengano a costituire un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , troviamo il seguente sistema di equazioni:

$$(2) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X_1}{\partial u} = \frac{\partial \varphi}{\partial v} X_2 - \operatorname{sen} \varphi X_3, \quad \frac{\partial X_1}{\partial v} = \frac{\partial \varphi}{\partial v} X_2, \\ \frac{\partial X_1}{\partial w} = -\operatorname{sen} \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_2 - \cos \sigma \cos \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_3; \\ \frac{\partial X_2}{\partial u} = -\frac{\partial \varphi}{\partial v} X_1, \quad \frac{\partial X_2}{\partial v} = -\frac{\partial \varphi}{\partial u} X_1 + \cos \varphi X_3, \\ \frac{\partial X_2}{\partial w} = \operatorname{sen} \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_1 - \cos \sigma \operatorname{sen} \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_3; \\ \frac{\partial X_3}{\partial u} = \operatorname{sen} \varphi X_1, \quad \frac{\partial X_3}{\partial v} = -\cos \varphi X_2, \\ \frac{\partial X_3}{\partial w} = \cos \sigma \cos \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_1 + \cos \sigma \operatorname{sen} \theta \frac{\partial \varphi}{\partial w} X_2; \end{array} \right.$$

ove omettiamo di scrivere le analoghe per  $Y, Z$ .

Si verifica subito che, soddisfacendo  $\varphi, \theta$  alle (A), (B), (C), le (2) formano un sistema *ortogonale* illimitatamente integrabile. Ottenuti, colla integrazione del sistema (2), i nove coseni di direzione, si hanno per quadrature  $x, y, z$  dalle formule

$$(3) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial x}{\partial u} = \cos \varphi X_1, \quad \frac{\partial x}{\partial v} = \operatorname{sen} \varphi X_2, \\ \frac{\partial x}{\partial w} = \cos \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} \{ \operatorname{sen} \sigma \operatorname{sen} \theta X_1 - \operatorname{sen} \sigma \cos \theta X_2 - \cos \sigma X_3 \}, \end{array} \right.$$

colle analoghe per  $y, z$ , le condizioni di integrabilità essendo identicamente soddisfatte, a causa appunto delle (2) e delle (A), (B), (C).

Ora, se dalle (3) calcoliamo l'elemento lineare  $ds$  dello spazio in coordinate  $(u, v, w)$  colla formola

$$ds^2 = S dx^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2,$$

troviamo subito

$$(4) \quad \begin{aligned} ds^2 = & \cos^2 \varphi du^2 + \operatorname{sen}^2 \varphi dv^2 + \cos^2 \sigma \left( \frac{\partial \varphi}{\partial w} \right)^2 du^2 + \\ & + 2 \operatorname{sen} \sigma \cos \sigma \operatorname{sen} \theta \cos \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial w} du dw - 2 \operatorname{sen} \sigma \cos \sigma \cos \theta \operatorname{sen} \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial w} dv dw. \end{aligned}$$

Questa ci dimostra che le superficie pseudosferiche  $S_\varphi$ , così fissate di posizione nello spazio, formano in effetto un sistema  $(\Omega_\sigma)$ , poichè:

1°) si corrispondono sulle  $S_\varphi$  le linee asintotiche ad eguale lunghezza d'arco (e le linee di curvatura);

2°) le traiettorie  $(w)$  dei singoli loro punti  $(u, v)$  tagliano queste superficie  $S_\varphi$  sotto l'angolo costante  $\frac{\pi}{2} - \sigma$ .

5. Costruito così il primo sistema  $(\Omega_\sigma)$  corrispondente alla soluzione  $\varphi$ , possiamo ora trovare l'altro  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  corrispondente alla soluzione  $\theta$ , *senza alcun calcolo d'integrazione*, mediante le formole

$$(5) \quad \bar{x} = x - \cos \sigma (\cos \theta X_1 + \sin \theta X_2)$$

e analoghe per  $\bar{y}, \bar{z}$ , colle quali da ciascuna superficie  $S_\varphi$  di  $(\Omega_\sigma)$  passiamo alla corrispondente  $\bar{S}_\theta$  dell'altro sistema  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  precisamente con una trasformazione  $B_\sigma$  di Bäcklund. Questo dimostriamo derivando le precedenti (5) rapporto ad  $u, v, w$ , ciò che dà, avuto riguardo alle (2), (3) ed alla (A),

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \bar{x}}{\partial u} &= \cos \theta \{ (\cos \theta \cos \varphi - \sin \sigma \sin \theta \sin \varphi) X_1 + \\ &\quad + (\sin \theta \cos \varphi + \sin \sigma \cos \theta \sin \varphi) X_2 + \cos \sigma \sin \varphi X_3 \} \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial v} &= \sin \theta \{ (\cos \theta \sin \varphi + \sin \sigma \sin \theta \cos \varphi) X_1 + \\ &\quad + (\sin \theta \sin \varphi - \sin \sigma \cos \theta \cos \varphi) X_2 - \cos \sigma \cos \varphi X_3 \} \\ \frac{\partial \bar{x}}{\partial w} &= \cos \sigma \frac{\partial \theta}{\partial w} (\sin \theta X_1 - \cos \theta X_2), \end{aligned} \right.$$

da cui deduciamo per  $\bar{ds}^2 = S d\bar{x}^2$

$$(4^*) \quad \begin{aligned} \bar{ds}^2 &= \cos^2 \theta du^2 + \sin^2 \theta dv^2 + \cos^2 \sigma \left( \frac{\partial \theta}{\partial w} \right)^2 dw^2 - \\ &\quad - 2 \sin \sigma \cos \sigma \cos \theta \sin \varphi \frac{\partial \theta}{\partial w} du dw + \\ &\quad + 2 \sin \sigma \cos \sigma \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial \theta}{\partial w} dv dw. \end{aligned}$$

Questa è la (4) stessa, ove si cangi  $\varphi$  in  $\theta$ , e  $\theta$  in  $\pi + \varphi$ , ciò che dimostra la nostra asserzione.

Così adunque: *I due sistemi  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$  si deducono l'uno dall'altro colla trasformazione  $B_\sigma$  di Bäcklund; li diremo sistemi coniugati.*

In particolare se si fa  $\sigma = 0$ , la  $B_\sigma$  diventa la trasformazione complementare e i due sistemi *coniugati*  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$  vengono a coincidere coi due sistemi complementari di Weingarten a flessione costante  $(W), (\bar{W})$ .



6. Si riconoscono altre interessanti proprietà di questi sistemi ( $\Omega_\sigma$ ) studiando le traiettorie ( $w$ ) dei singoli punti delle loro superficie pseudosferiche. Per la terza delle (3), l'elemento d'arco  $ds$  di queste curve è

$$ds = \cos \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} dw,$$

ed i coseni di direzione  $\alpha, \beta, \gamma$  della sua tangente sono dati da

$$\alpha = \sin \sigma \sin \theta X_1 - \sin \sigma \cos \theta X_2 - \cos \sigma X_3,$$

colle analoghe per  $\beta, \gamma$ . Indichino ancora, come al solito,  $\xi, \eta, \zeta$  i coseni di direzione della normale principale,  $\lambda, \mu, \nu$  quelli della binormale della curva stessa, infine  $\frac{1}{\rho}$  la prima curvatura,  $\frac{1}{T}$  la seconda curvatura. Derivando le precedenti rapporto a  $w$ , e ricorrendo alle formole di Frenet, risulta

$$(7) \quad \begin{cases} \alpha = \sin \sigma \sin \theta X_1 - \sin \sigma \cos \theta X_2 - \cos \sigma X_3 \\ \xi = \cos \theta X_1 + \sin \theta X_2 \\ \lambda = \cos \sigma \sin \theta X_1 - \cos \sigma \cos \theta X_2 + \sin \sigma X_3, \end{cases}$$

colle analoghe, e successivamente

$$(8) \quad \begin{cases} \frac{1}{\rho} = \operatorname{tg} \sigma \frac{\frac{\partial \theta}{\partial w}}{\frac{\partial \varphi}{\partial w}} - \frac{1}{\cos \sigma} \\ \frac{1}{T} = \frac{\frac{\partial \theta}{\partial w}}{\frac{\partial \varphi}{\partial w}}. \end{cases}$$

Da queste ultime segue che le due curvature  $\frac{1}{\rho}, \frac{1}{T}$  sono legate dalla relazione lineare a coefficienti costanti

$$(9) \quad \frac{\sin \sigma}{T} - \frac{\cos \sigma}{\rho} = 1;$$

troviamo quindi la seguente notevole proprietà:

*Negli attuali sistemi ( $\Omega_\sigma$ ) le curve ( $w$ ), traiettorie sotto angolo costante delle superficie pseudosferiche, sono curve di Bertrand della medesima famiglia (9).*

Osserviamo che, per le (7<sub>2</sub>), le normali principali di queste curve di Bertrand sono precisamente le congiungenti i punti corrispondenti  $(x, y, z), (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  di due superficie pseudosferiche corrispondenti nei sistemi coniu-

gati  $(\Omega_\sigma)$ ,  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ . E poichè le traiettorie  $(w)$  del secondo sistema  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  godono della medesima proprietà, ed hanno quindi a comune le normali principali colle primitive, vediamo che:

*Nei due sistemi coniugati  $(\Omega_\sigma)$ ,  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  di superficie pseudosferiche le traiettorie  $(w)$  dei singoli punti sono curve di Bertrand, e ciascuna coppia di curve corrispondenti nei due sistemi è formata di curve di Bertrand coniugate (aventi a comune le normali principali).*

Si osservi di più che i valori  $(7_3)$  di  $\lambda, \mu, \nu$  combinano con quelli  $\bar{X}_3, \bar{Y}_3, \bar{Z}_3$  dei coseni di direzione della normale alla superficie pseudosferica  $\bar{S}$  del sistema coniugato  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ , e quindi:

*I piani osculatori delle traiettorie  $(w)$  del sistema  $(\Omega_\sigma)$ , nei punti di una superficie pseudosferica  $S$  del sistema, inviluppano la superficie  $\bar{S}$  corrispondente del sistema coniugato  $(\bar{\Omega}_\sigma)$ .*

In fine considerando, lungo una traiettoria  $(w)$ , le normali alle superficie pseudosferiche del sistema  $(\Omega_\sigma)$ , vediamo che esse sono perpendicolari ai piani osculatori della curva di Bertrand coniugata, onde la nota costruzione di Bioche per le deformate rigate dell'iperboloide rotondo ad una falda si traduce qui nel teorema:

*Nel sistema  $(\Omega_\sigma)$  le normali alle superficie pseudosferiche nei punti d'incontro con ciascuna loro traiettoria isogonale  $(w)$  formano una rigata applicabile sull'iperboloide rotondo ad una falda (di semiassi  $a = \cos \sigma$ ,  $b = \sin \sigma$ ), e la traiettoria stessa è la deformata del circolo di gola dell'iperboloide.*

Un caso semplice delle proprietà osservate in questo numero per gli attuali sistemi  $(\Omega_\sigma)$  si ha nei particolari sistemi considerati nel primo esempio al n. 1. Questi si ottengono dalle formole precedenti supponendo  $\theta$  indipendente da  $w$ , cioè  $\frac{\partial \theta}{\partial w} = 0$ ; allora le (8) danno

$$\frac{1}{T} = 0 \quad , \quad \frac{1}{\varrho} = - \frac{1}{\cos \sigma}$$

e dimostrano che le traiettorie  $(w)$  nel corrispondente sistema  $(\Omega_\sigma)$  sono circoli di raggio  $= \cos \sigma$ . Il sistema coniugato si riduce all'unica superficie  $\bar{S}$ , inviluppo dei piani dei detti circoli e luogo dei loro centri, mentre le rigate considerate nell'ultimo teorema diventano altrettanti iperboloidi rotondi eguali, pei quali i detti circoli sono i rispettivi circoli di gola.

7. Abbiamo asserito, al n. 2, che anche pei sistemi  $(\Omega_\sigma)$  la trasformazione complementare e quella di Bäcklund servono, come nel caso particolare dei sistemi  $(W)$  di Weingarten, a costruire infiniti nuovi sistemi  $(\Omega_\sigma)$ , partendo da uno noto.

Limitandoci qui pei nostri particolari sistemi  $(\Omega_\sigma)$  a dare le formole relative alla trasformazione complementare, dimostreremo che, quando  $\sigma \neq 0$ ,



da ogni sistema noto  $(\Omega_\sigma)$  si deduce una semplice infinità di nuovi sistemi  $(\Omega'_\sigma)$  complementari di  $(\Omega_\sigma)$ , mentre per  $\sigma = 0$ , cioè pei sistemi di Weingarten, questi  $\infty^1$  sistemi complementari  $(\Omega'_\sigma)$  vengono a coincidere in uno solo <sup>(1)</sup>.

Abbiasi una coppia di tali sistemi coniugati  $(\Omega_\sigma)$ ,  $(\bar{\Omega}_\sigma)$  corrispondenti, secondo le formole dei numeri precedenti, alle due funzioni  $\varphi$ ,  $\theta$ , legate fra loro dalle equazioni caratteristiche (A), (B), (C) n. 4. Di ciascuna superficie pseudosferica S del sistema  $(\Omega_\sigma)$  prendasi una trasformata complementare S' definita dalle formole

$$(10) \quad x' = x + \cos \varphi' X_1 + \sin \varphi' X_2,$$

dove la funzione  $\varphi'(u, v, w)$  soddisfa alle equazioni della trasformazione complementare

$$(\alpha) \quad \begin{cases} \frac{\partial \varphi'}{\partial u} + \frac{\partial \varphi}{\partial v} = \cos \varphi \sin \varphi' \\ \frac{\partial \varphi'}{\partial v} + \frac{\partial \varphi}{\partial u} = -\sin \varphi \cos \varphi'. \end{cases}$$

La soluzione più generale  $\varphi'$  della  $(\alpha)$  contiene una funzione arbitraria di  $w$  e, volendo scegliere questa in modo che le  $\infty^1$  superficie S' corrispondenti formino un nuovo sistema  $(\Omega'_\sigma)$ , si trova essere condizione necessaria e sufficiente che, insieme alle  $(\alpha)$ , sia soddisfatta anche l'altra

$$(\beta) \quad \sin \sigma \frac{\partial \varphi'}{\partial w} = [1 + \cos \sigma \cos (\varphi' - \theta)] \frac{\partial \varphi}{\partial w}.$$

Se si considera il caso generale  $\sigma \neq 0$ , si constata facilmente che il sistema  $(\alpha)$ ,  $(\beta)$ , a causa delle (A), (B), (C), è illimitatamente integrabile, e quindi la sua soluzione generale  $\varphi'(u, v, w)$  contiene una costante arbitraria. Così adunque:

*Ogni sistema  $(\Omega_\sigma)$ , che non sia un particolare sistema di Weingarten, dà luogo per trasformazione complementare ad  $\infty^1$  nuovi sistemi  $(\Omega'_\sigma)$  della medesima specie.*

Il caso  $\sigma = 0$  quando il sistema  $(\Omega_\sigma)$  si riduce ad un sistema di Weingarten a flessione costante è veramente un caso singolare, ove gli  $\infty^1$  sistemi complementari trasformati  $(\Omega'_\sigma)$  vengono a coincidere nell'unico complementare  $(\bar{W})$ . La formola  $(\beta)$  rende appunto ragione di questa singolarità, poichè quando  $\sin \sigma = 0$  ne risulta  $\varphi' = \theta + \pi$  e le (10), riducendosi all'unica

$$x' = x - \cos \theta X_1 - \sin \theta X_2,$$

definiscono l'unico sistema complementare  $(\bar{W})$ .

<sup>(1)</sup> Si presenta dunque qui pei generali sistemi  $(\Omega_\sigma)$ , che non si riducono a sistemi di Weingarten, la medesima circostanza come pei sistemi di *deformate isogonali* della pseudosfera (Cfr. la mia Memoria circo stanza nel tomo 18, ser. III degli Annali).

Ritornando al caso generale, osserviamo che la trasformazione complementare del sistema  $(\Omega_\sigma)$  negli  $\infty^1$  sistemi derivati  $(\Omega'_\sigma)$  si può interpretare come trasformazione delle curve di Bertrand traiettorie isogonali dei rispettivi sistemi. Ad ogni tale traiettoria  $C$  nel sistema  $(\Omega_\sigma)$  ne corrispondono  $\infty^1$  curve trasformate  $C'$ , una per ciascun sistema  $(\Omega'_\sigma)$ . Queste  $\infty^1$  curve di Bertrand  $C'$  sono situate sulla superficie cerchiata luogo dei circoli di raggio  $= 1$ , tracciati coi centri sulla curva  $C$  nei piani osculatori della coniugata  $\bar{C}$ ; le curve  $C'$  sono geodetiche di questa superficie cerchiata e ne tagliano i circoli sotto l'angolo costante  $\sigma$ . Considerata come trasformazione delle curve di Bertrand, è questa la *trasformazione di Demartres*.

Per completare questi risultati concernenti la trasformazione complementare dei sistemi  $(\Omega_\sigma)$  restano ancora da aggiungere le formole che, per ogni sistema trasformato  $(\Omega'_\sigma)$ , individuano il *coniugato*  $(\bar{\Omega}'_\sigma)$ , che corrisponderà ad una soluzione  $\theta'$  della (I) legata a  $\varphi'$  precisamente come  $\theta$  a  $\varphi$ . Il calcolo di  $\theta'$  si eseguisce, in termini finiti, colla formola del *teorema di permutabilità*:

$$(11) \quad \operatorname{tg} \left( \frac{\varphi - \theta'}{2} \right) = \operatorname{tg} \left( \frac{\sigma}{2} \right) \operatorname{tg} \left( \frac{\varphi' - \theta}{2} \right);$$

possiamo dunque concludere:

*Ogni coppia  $(\Omega_\sigma), (\bar{\Omega}'_\sigma)$  di sistemi  $\Omega_\sigma$  coniugati viene cangiata colla trasformazione complementare in una semplice infinità di tali coppie coniugate  $(\Omega'_\sigma), (\bar{\Omega}_\sigma)$ .*

Aggiungerò in fine che i risultati qui ottenuti per la trasformazione complementare sussistono analogamente per la generale trasformazione di Bäcklund dei sistemi  $(\Omega_\sigma)$ , e corrispondentemente le trasformazioni delle curve di Bertrand loro traiettorie isogonali diventano le trasformazioni trovate dal Razzaboni come generalizzazione di quella di Demartres.

**Matematica.** — *Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali.* Nota del Corrispondente G. LAURICELLA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.



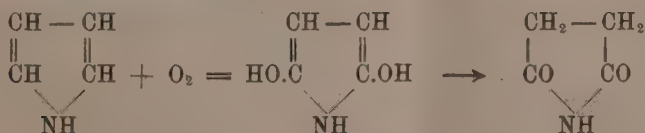
Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota XXIII del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

### Autossidazioni II.

La presente Nota fa seguito alla nostra ventunesima <sup>(1)</sup> comunicazione in cui abbiamo trattato di alcune autossidazioni di idrocarburi aromatici. Questa è dedicata segnatamente allo studio dei prodotti che si formano nell'autossidazione del pirrolo: lo studio non è esauriente, ma siccome non sappiamo, per altre esperienze in corso, quando potremo riprenderlo, ne pubblichiamo i risultati, sebbene ancora incompleti. Come appendice aggiungiamo un'esperienza coll'etere di Hantzsch.

*Pirrolo*. — La ben nota alterabilità del pirrolo all'aria ed alla luce rendeva desiderabile conoscere quali fossero i prodotti che per tale alterazione si producono. Era ad es. interessante conoscere se anche nell'autossidazione il pirrolo avesse un contegno simile a quello del fenolo a cui, come si sa, esso per molte reazioni può essere comparato. Intorno ai prodotti di ossidazione del fenolo alla luce esistono recenti osservazioni di H. D. Gibbs <sup>(2)</sup>, il quale osservò la formazione di chinone, idrochinone, pirocatechina ed anidride carbonica. D'altra parte è noto per nostre antiche esperienze e per quelle più recenti di Plancher e Cattadori <sup>(3)</sup>, che per ossidazione dei pirroli con varî ossidanti si formano sempre derivati dell'imide maleica: questi autori riuscirono anzi ad ottenere dal pirrolo stesso con acido cromatico la maleinimide, che fino allora era rimasta sconosciuta. Essa può essere considerata come il parachinone della serie pirrolica.

Il pirrolo alla luce in presenza di ossigeno viene completamente trasformato in una serie di prodotti in gran parte catramosi e carboniosi, in composti cristallini complessi ( $C_{12}H_{14}N_2O_5$ ) e in sali ammoniacali di cui non siamo ancora riusciti ad accertare la natura, e finalmente nell'imide succinica. La formazione di quest'ultima è un fatto rimarchevole, perchè finora essa non fu ottenuta dal pirrolo. Se la maleinimide può essere comparata al chinone, la succinimide potrebbe rappresentare la forma chetonica dell'idrochinone pirrolico



<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 673.

<sup>(2)</sup> Centralblatt, 1909, II, pag. 597.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, vol. XII, 1° sem., pag. 10 (1908); e XIII, 1° sem., pag. 489 (1904).

e mentre gli ossidanti ordinari conducono alla prima, la delicata azione della luce avrebbe fermato l'ossidazione del pirrolo alla seconda, che richiede l'intervento di una sola molecola di ossigeno.

Alla luce vennero esposti, in matracci pieni di ossigeno, 43 gr. di pirrolo, sospesi in 130 c. c. d'acqua, durante circa un anno. Il contenuto dei matracci annerisce assai presto e le pareti si ricoprono d'una crosta resinosa nerastra, che peraltro a poco a poco si distacca spontaneamente; in fine si raccoglie in fondo ai recipienti, sospesa in un liquido bruno, ma massa carboniosa con una efflorescenza cristallina grigiastra.

Apprendo i matracci si nota una forte aspirazione ed il loro contenuto, dall'aspetto suindicalo, ha reazione acida. Per la elaborazione del prodotto si separa anzitutto la parte carboniosa insolubile. Questa (12 gr.), seccata, ha un aspetto nerastro resinoso e dà col riscaldamento una specie di catrame che ricorda l'olio animale. Il filtrato, colorato in bruno, venne concentrato nel vuoto; dallo sciroppo risultante si separa col riposo una sostanza cristallina naturalmente ancora molto colorata. Questa, tolta per filtrazione dal liquido, venne purificata con ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente, in cui è poco solubile a freddo. Si ottengono così squamette prive di colore (circa 1 gr.) che a 250° non sono ancora fuse e che ulteriormente riscaldate sublimano. Il prodotto peraltro non ci parve omogeneo: tentammo una separazione per mezzo dell'alcool in una parte meno solubile ed in un'altra che restava precipuamente in soluzione. Entrambe le frazioni furono in fine cristallizzate separatamente dall'acqua. La parte più solubile in alcool trattiene acqua di cristallizzazione; la composizione di entrambe sembra peraltro essere la stessa e corrispondere alla formola  $C_{12}H_{14}N_2O_5$ .

Analisi. Porzione meno solubile:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5$ |
|---|---------|------------------------------------|
| C | 53,89   | 54,13                              |
| H | 5,34    | 5,26                               |
| N | 11,02   | 10,52                              |

Porzione più solubile:

|                  | Trovato | Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ |
|------------------|---------|-------------------------------------------------------|
| H <sub>2</sub> O | 9,42    | 10,15                                                 |
|                  |         | Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_5$                    |
| C                | 54,03   | 54,13                                                 |
| H                | 4,97    | 5,26                                                  |
| N                | 10,14   | 10,52                                                 |

Queste analisi non sono sufficienti per accertare la composizione dei due composti, d'altronde la piccola quantità di prodotto di cui disponevamo non ci permise uno studio ulteriore. Se la formola suindicata dovesse essere con-



fermata, si potrebbero considerare i due corpi quali derivati del *tripirrolo* di Dennstedt,  $C_{12}H_{15}N_3$ .

Lo sciropo da cui si erano separate le sostanze ora descritte, venne ripreso con poca acqua e bollito con alcool al 90 %; in questo modo resta indietro una gran parte del prodotto in forma d'una massa nerastra e resinosa. La soluzione alcoolica dà per svaporamento un residuo, che posto nel vuoto dopo qualche giorno cristallizza. Per purificarlo ulteriormente esso venne ripreso con alcool ed etere, che lascia indietro dell'altra resina; eliminando nuovamente i solventi si ebbe un residuo solido che potè finalmente essere cristallizzato dal benzolo. Si ottennero così larghe squamette striate, prive di colore, dal punto di fusione  $125-126^\circ$ , che si dimostrarono in tutte le loro proprietà identiche alla *imide succinica*.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_4H_5O_2N$ |
|---|---------|----------------------------|
| C | 48,85   | 48,48                      |
| H | 5,14    | 5,05                       |

La massa resinosa, di cui si è fatto cenno or ora, si scioglie nell'acqua facilmente dando un liquido colorato in nero; per trattamento con alcali a freddo esso svolge ammoniacca e contiene però dei sali ammoniaci. Tutti i tentativi fatti per ottenere da questa parte del prodotto delle altre sostanze cristalline analizzabili fallirono; non siamo riusciti che a separare nuove quantità di succinimide.

La trasformazione pel pirrolo alla luce è completa; all'oscuro, invece, sebbene avvenga una parziale resinificazione, la maggior parte del pirrolo rimane inalterate.

*Etere di Hantzsch.* — È noto che l'*etere diidrocollidindicarbonico* (etere di Hantzsch) viene assai facilmente trasformato dagli ossidanti nel corrispondente composto piridico. Ci sembrò opportuno ricercare se esso fosse pure autossidabile alla luce. Lo è difatti.

Esponendo per circa un anno 20 gr. di etere di Hantzsch in una bottiglia contenente 5 litri di ossigeno, in presenza di 100 gr. d'acqua, si osserva che a poco a poco la caratteristica fluorescenza del prodotto va in parte scomparendo. Dopo l'insolazione, la porzione modificata si sciolse nell'acido cloridrico diluito; il residuo insolubile ed inalterato pesava 12,5 gr. Dal cloridrato (4,9 gr.) si preparò il *picrato* dall'*etere collidindicarbonico* formatosi per autossidazione. Esso fondeva a  $164^\circ$  ed aveva la composizione voluta.

Analisi:

|   | Trovato | Calcolato per $C_{20}H_{22}O_{11}N_4$ |
|---|---------|---------------------------------------|
| C | 48,65   | 48,58                                 |
| H | 4,60    | 4,45                                  |

Anche in questa ricerca ci siamo giovati dell'esperto aiuto del dottor Fedro Pirani, a cui esprimiamo i nostri ringraziamenti.

Chimica. — *Ancora sopra la reazione Angeli-Rimini* <sup>(1)</sup>.  
Risposta al prof. BALBIANO, del Socio A. ANGELI.

La presente comunicazione è un seguito della Nota che sopra lo stesso argomento ho pubblicato recentemente in questi Rendiconti <sup>(2)</sup>, e, nello stesso tempo, è anche una breve risposta alle nuove obiezioni che mi vennero mosse dal collega prof. Balbiano <sup>(3)</sup>. Io mi limiterò qui ad accennare solamente ad alcuni dei fatti sperimentali qualitativi e quantitativi stabiliti da parte nostra <sup>(4)</sup> riservandomi di pubblicare più tardi il lavoro per esteso assieme ai dottori Luigi Alessandri e Bruno Valori, che mi furono di valido aiuto nell'esecuzione di queste ricerche.

I chetoni presi in esame furono:

|                 |                                                         |
|-----------------|---------------------------------------------------------|
| desossibenzoino | $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$               |
| piperilacetone  | $(CH_2O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ |
| fenilacetone    | $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$                 |

che tutti dettero negativa la reazione delle aldeidi.

Si è operato sempre nello stesso modo, risparmiandosi di impiegare le quantità stechiometriche, giacchè si tratta di reazioni anormali e che conducono sempre a scarsissimi rendimenti. Un grammo di chetone, un grammo di acido benzolsolfoidrossammico e 10 centim. cub. di potassa circa doppio normale con la quantità sufficiente di alcool per avere un liquido limpido vennero lasciati per un intervallo di tempo che varia da una a sei ore. Poi venne distillato l'alcool a b. m., il residuo estratto con etere per esportare la maggior parte del chetone che non ha reagito, e dopo acidificazione con acido acetico si aggiunse eccesso di soluzione di acetato di rame. Il precipitato che si forma si raccoglie su filtro, si lava con acqua ed ancora umido viene decomposto con poco acido solforico al 25 %; infine si estrae con etere acetico che scioglie assai bene la maggior parte dei prodotti che si formano.

*Desossibenzoino.* Il chetone proveniva da Kahlbaum. Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico, lavato con qualche goccia di etere, si

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Studi Superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> Volume XX (1911), 2° sem., pag. 445.

<sup>(3)</sup> Ibid. vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 389.

<sup>(4)</sup> In questa Nota il prof. Balbiano dice che « qualunque chimico » avrebbe allora data l'interpretazione sua; a questo riguardo giova ripetere che subito dopo la comparsa del suo lavoro io ho fatto il saggio delle aldeidi con esito negativo e non ho mancato di richiamare la sua attenzione sulla rassomiglianza dei suoi prodotti con i chetoni che due anni prima aveva descritto il Wallach.



ricristallizza da benzolo che per raffreddamento lascia depositare *acido ben-  
zidrossammico* purissimo. Fonde a 127°.

gr. 0,1614 di sostanza diedero c. c. 13,8 di azoto a 12° e 767 mm.

$C_7H_7O_2N$  Calcolato N 10,22 Trovato N 10,34.

*Piperilacetone*. Un campione purissimo di questo prodotto mi venne regalato dal collega prof. Peratoner dell'Università di Roma. Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico, lavato con poco etere, in questo caso venne ricristallizzato dallo xilolo bollente. Si ottiene subito *acido piperonilidrossammico*, perfettamente identico a quello preparato dal prof. Rimini <sup>(1)</sup>. Fonde a 172°.

gr. 0,1089 di sostanza diedero c. c. 7,4 di azoto a 14° e 745 mm.

$C_8H_7O_4N$  Calcolato N 7,73 Trovato N 7,92.

Da 8 grammi di chetone si ebbero gr. 0,14 di acido idrossammico.

*Fenilacetone* (benzilmetilchetone). Il prodotto purissimo, bolliva entro due gradi, venne ritirato dalla fabbrica T. Schuchardt. In questo caso si è potuto operare sopra una maggiore quantità di prodotto e le proporzioni delle sostanze poste a reagire sono sempre quelle cui prima venne accennato. Dal sale di rame ancora umido, decomposto con acido solforico diluito e trattato con etere acetico, si separa dapprima una polvere bianca che contiene azoto ed anche zolfo; fonde verso 232° ed è pochissimo solubile nella maggior parte dei solventi. Si fece una determinazione di azoto.

gr. 0,0510 di sostanza diedero c. c. 2,4 di azoto a 18° e 759 mm. N ° 5,51.

Non venne sottoposta ad ulteriore esame ed evidentemente prende origine dall'acido benzolsolfidrossammico.

Il residuo ottenuto per evaporazione dell'etere acetico e lavato con etere viene sciolto in benzolo bollente, dal quale per raffreddamento si separa *acido ben-  
zidrossammico*.

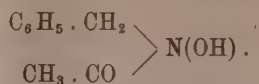
gr. 0,1722 di sostanza diedero c. c. 15,3 di azoto a 17° e 752 mm.

$C_7H_7O_2N$  Calcolato N 10,22 Trovato N 10,32.

Concentrando il benzolo si ottiene una nuova quantità di acido ben-  
zidrossammico assieme ad un prodotto che si separano bene trattando con acqua dove l'acido ben-  
zidrossammico si scioglie e rimane indietro l'altro che a sua volta viene ricristallizzato pure da benzolo ovvero anche da acqua bollente. Si presenta in laminette incolori, splendenti che fondono del pari a 127°, ma a differenza degli acidi idrossammici non si decompone per ulteriore riscaldamento. Bollito con acido solforico al 25 % svolge acido acetico e nel liquido rimane sciolta  $\beta$ -benzilidrossilammina allo stato di

(1) Gazzetta chimica, XXXI (1901), b, pag. 88.

solfato che si può separare con tutta facilità sovrasaturando il liquido con solfato ammonico. Il prodotto perciò non è altro che  $\beta$ -acetil- $\beta$ -benzilidrossilammina:



identica con quella che molti anni or sono venne preparato da E. Beckmann <sup>(1)</sup> per tutt'altra via. Il loro miscuglio fonde del pari a 127°; il punto dato da Beckmann è 124°. I rendimenti sono sempre assai scarsi.

gr. 0.1559 di sostanza secca in acido solforico diedero c. c. 11,6 di azoto a 13° 747 mm.

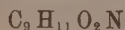
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  Calcolato N 8,48 Tsovato N 8,72.

I rendimenti in questi diversi prodotti, anche operando a parità di condizioni, sono anche molto variabili. In un caso, partendo dal sale di rame proveniente da 10 grammi di fenilacetone si ebbero:

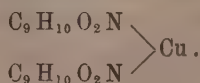
|                                      |         |
|--------------------------------------|---------|
| acido benzidrossammico. . . . .      | gr. 0,4 |
| acetilbenzilidrossilammina . . . . . | " 0.2   |
| sostanza che fonde a 232° . . . . .  | " 0,2   |

Una parte del chetone rimane inalterato (circa gr. 4) assieme a della resina (gr. 4) che si è formata.

Come si vede il sale di rame che si ottiene nel modo descritto non rappresenta un prodotto unico; e va notato che uno deriva dall'acetilidrossilammina, isomera con l'acido idrossammico:



che realmente avrebbe dovuto formarsi qualora il prodotto di partenza invece di un chetone fosse una aldeide. E come gli acidi idrossammici si colora in rosso con percloruro di ferro. Ma nemmeno questa sostanza può essere quella che ha tratto in errore, oltre che per le ragioni accennate anche per il fatto che il suo sale di rame, che si presenta in cristalli splendenti di colore grigio violaceo, a differenza dei sali degli acidi idrossammici, come mostreremo a suo tempo, si forma solamente quando si operi con soluzioni concentrate di acetilfenilidrossilammina ed acetato di rame. Avendo questa sostanza un solo atomo d'idrogeno rimpiazzabile dai metalli, il suo sale di rame ha naturalmente la composizione:



<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, XXVI (1893), pag. 2633.



gr. 0,1637 di sale secco nel vuoto su acido solforico diedero c. c. 10,6 di azoto a 22° 7 e 753 mm.

$(C_9H_{10}O_2N)_2Cu$  Calcolato N 7,15 Trovato N 7,40

Per un sale  $C_9H_9NO_2Cu$  si calcola N 6,1 e per  $C_9H_9NO_2Cu \cdot 2H_2O$ , si calcola N 5,3.

Il prof. Balbiano si è limitato ad analizzare i sali di rame e non è riuscito a ricavare le sostanze di natura acida da cui tali sali derivano; noi invece, come abbiamo sempre fatto, abbiamo giudicato più prudente occuparci di quelle soltanto. Che però i sali di rame da lui ottenuti dai chetoni:



contenessero anche gli acidi idrossammici:



risulta implicitamente provato dallo stesso prof. Balbiano il quale ha trovato che i suoi sali di rame ottenuti dal fenilacetone e dal chetone anisico per idrolisi con acido cloridrico o solforico diluiti forniscono rispettivamente *acido benzoico* ed *acido anisico* <sup>(1)</sup>. Ma i sali di rame, sieno pure lavati con alcool ed etere, e la cui composizione per se stessa come è noto può variare, non è consigliabile per un'altra ragione ancora. Noi abbiamo osservato infatti che mentre le soluzioni acquose di acido benzidrossammico, anche in presenza di alcool per trattamento con acetato di rame danno il noto precipitato *celeste chiaro*, quando la precipitazione avviene in presenza di fenilacetone, con un po' di alcool perchè questo stia sciolto, allora il precipitato è di un magnifico colore *verde erba*. Il verde rimane anche dopo ripetuti lavaggi del sale con alcool e dopo mantenuto nell'essiccatore fino a costanza di peso. Naturalmente l'odore del chetone non si avverte più, eppure il sale ne trattiene ancora perchè aggiugnendo acido solforico diluito ed estraendo con etere di petrolio a basso punto di ebollizione si ottiene un olio che con semicarbazide fornisce subito il semicarbazone del fenilacetone. Tale comportamento è senza dubbio dovuto al fatto che gli idrogeni metilenici del fenilacetone hanno debole carattere acido (vedi desossibenzoino); ancora non è stato preparato il sale di rame, ma ciò non esclude che il chetone possa formare sali di rame misti con l'acido idrossammico. Anzi le nostre esperienze lo provano e più tardi pubblicheremo i dati analitici dai quali risulta che la composizione dei sali di rame, precipitati in queste condizioni può benissimo simulare quella di sostanze del tutto diverse; di ciò va tenuto conto perchè i liquidi precedenti, quando si trattano con acetato di rame, contengono sempre del chetone inalterato per quanto sieno stati estratti con etere.

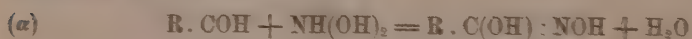
(1) Questi Rendiconti XX (1911), 2° sem., pag. 248.

E così mi pare che i punti principali della questione sieno in gran parte chiariti; ma come ho detto vi ritorneremo sopra ed in modo più dettagliato.

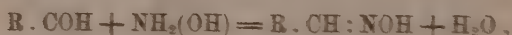
La mia reazione per la ricerca delle aldeidi rappresenta, almeno credo, un perfezionamento in confronto dei metodi prima impiegati; ma, come spesso è inerente ai perfezionamenti, essa implica anche delle complicazioni, le quali naturalmente esigono una maggiore cautela da parte dello sperimentatore. Siccome si opera in mezzo alcalino, io ho già posto in guardia contro l'impiego di un eccesso di alcali <sup>(1)</sup> e ciò per più ragioni.

L'eccesso di alcali può resinificare i composti aldeidici prima ancora che reagiscano con la biossiammoniaca; oppure può spezzare la catena di atomi di carbonio come si è visto poco anzi; ovvero ancora l'eccesso di alcali può rendere negativa la formazione degli acidi idrossammici anche quando si tratta di vere aldeidi. Quest'ultimo caso mi si è presentato soprattutto per le aldeidi aromatiche ortosostituite; però anche qui mi è stato possibile chiarire la ragione.

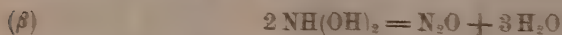
La reazione delle aldeidi con la biossiammoniaca e che conduce alla formazione di acidi idrossammici:



presenta, come ognuno vede, una grande analogia con la formazione delle ossime:



ma non bisogna dimenticare che l'idrossilammina è una sostanza stabile e che perciò quest'ultima trasformazione può compiersi anche quando la reazione procede molto lenta: invece la biossiammoniaca reagisce facilmente con se stessa con sviluppo di protossido di azoto:



come ho avuto occasione di dimostrare a suo tempo <sup>(2)</sup>.

Perciò, se la reazione  $(\beta)$  è più rapida della  $(\alpha)$  può avvenire che gli acidi idrossammici si ottengano con scarso rendimento ovvero che non si formino quasi affatto. In questo caso però io ho trovato che si può agevolare

(1) Nella sua ultima Nota il prof. Balbiano riconosce pag. 392 che la mia reazione può essere sempre impiegata come diagnostica delle aldeidi quando invece di sovrasaturare con alcali si adopera il sale sodico dell'acido di Fehly; in altre parole in presenza di una quantità di alcali maggiore ancora di quella che io ho prescritta per il saggio qualitativo.

(2) Angeli, *Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs*, Stuttgart (1908), pag. 42.

la reazione ( $\alpha$ ), che è la reazione utile, aggiungendo la quantità calcolata di alcali a piccole porzioni per volta ed a lunghi intervalli. Ed a questo modo di operare sono stato indotto dalle seguenti considerazioni.

Le reazioni ( $\alpha$ ) e ( $\beta$ ), sono bimolecolari ed indicando con  $C_a$  e  $C_b$  le concentrazioni dell'aldeide e della biossiammoniacca (la quantità di biossiammoniacca è proporzionale all'alcali aggiunto, quando procedono in modo normale le loro velocità avranno per espressione:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(C_a - x)(C_b - x); \quad \frac{dx}{dt} = K_2(C_b - x)^2$$

dove  $K_1$  e  $K_2$  indicano le rispettive costanti di velocità.

Quando la ( $\alpha$ ) si compie in modo rapido, allora essa prevale e l'acido idrossammico si forma facilmente. Se invece la ( $\alpha$ ) è lenta rispetto alla ( $\beta$ ) allora il rendimento può essere piccolo o quasi nullo. Per maggiore semplicità indichiamo con  $V_1$  e  $V_2$  le velocità di ( $\alpha$ ) e ( $\beta$ ) all'inizio della reazione; allora avremo:

$$V_1 = K_1 C_a C_b$$

$$V_2 = K_2 C_b^2$$

da cui:

$$\frac{V_1}{V_2} = K \frac{C_a}{C_b}$$

dove  $K = \frac{K_1}{K_2}$ .

Ciò fa vedere subito che abbiamo due modi per rendere:

$$V_1 > V_2$$

vale a dire aumentando  $C_a$  ovvero diminuendo  $C_b$ . Ma non si può pensare ad aumentare di molto  $C_a$  perchè già si opera in soluzioni concentrate; invece si può sempre fare  $C_b$  arbitrariamente piccolo e quindi rendere praticamente trascurabile la reazione ( $\beta$ ).

Il risultato ha confermato pienamente quanto la teoria mi aveva fatto prevedere (1) e solamente giovandomi di un tale artificio mi è stato possibile trasformare p. e. le aldeidi salicilica e m-ossibenzoica negli acidi idrossammici corrispondenti.

(1) Credo che questa elegante applicazione della legge delle masse sia stata fatta per la prima volta in occasione di queste esperienze.



**Matematica.** — *Sulla commutabilità del segno  $\lim$  col segno integrale, nei campi finiti.* Nota dell'ing. GIOVANNI GIORGI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Vale un teorema, che consegue come immediata combinazione di risultati già conosciuti, ma che forse non è generalmente abbastanza noto sotto la forma definitiva che lo riassume, cioè: *In ogni campo finito, l'integrale del limite è uguale al limite dell'integrale*; in termini più particolareggiati, « Se una funzione  $f_n(x)$  varia dipendentemente da un indice  $n$ , mantenendosi sempre integrabile L <sup>(1)</sup>, e sempre compresa tra limiti finiti fissi « (cioè indipendenti da  $x$  e da  $n$ ), e se per  $n = \infty$ , il valore della  $f_n(x)$ , « per ogni  $x$  fisso, tende verso quello di una funzione limite  $f(x)$ , allora

$$(1) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b f_n(x) dx = \int_a^b \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) dx$$

ciò senza esigere, nè che la convergenza della  $f_n(x)$  verso il suo limite  $f(x)$  avvenga uniformemente, nè che sia soddisfatta la condizione, alquanto più complessa, di Arzelà.

Nel campo degli integrali R le cose si presentano meno semplici solo pel fatto che la condizione di Arzelà (convergenza quasi uniforme in generale) <sup>(2)</sup> è necessaria (e sufficiente) per accertare che la funzione limite sia integrabile R. Siccome però gli integrali R quando esistono sono anche integrali L, resta il fatto che la formula (1) è anche allora valida almeno nel senso che se entrambi i membri hanno significato essi sono eguali.

Il teorema, sotto forma di varî enunciati equivalenti, è stato dato dal Lebesgue <sup>(3)</sup>, ma con dimostrazione appena accennata. Le dimostrazioni sono state riprese da altri matematici, e soprattutto dal Borel e dal Fréchet <sup>(4)</sup> i quali hanno confermato fuori di dubbio la prima parte dell'enunciato, quella che asserisce la integrabilità L di una funzione che sia limite di una successione di funzioni integrabili L limitate nel loro insieme. In luogo della seconda parte, essi danno altri teoremi, che dipendono l'uno dall'altro,

<sup>(1)</sup> Scriverò per brevità sempre « integrali L » per dire « integrali nel senso di Lebesgue », « integrali R » per dire « integrali nel senso di Riemann ».

<sup>(2)</sup> Ved. Arzelà, Mem. Acc. Bologna, 27 maggio 1900; la denominazione di quasi-uniforme si deve al Borel.

<sup>(3)</sup> Ved. Lebesgue, *Leçons sur l'intégration* ecc. Paris, 1904, pag. 114; vedi anche la Thèse: *Intégrale, Longueur, Aire*, negli Annali di Matematica del 1902.

<sup>(4)</sup> Ved. Borel-Fréchet, *Leçons sur les fonctions de var. réelle*. Paris, 1905, pag. 48.

e da cui l'enunciato può dedursi (<sup>1</sup>); ma l'insieme delle dimostrazioni, molto sottili e ingegnose, non si presenta ancora semplice e facile ad analizzare.

Fermiamoci dunque a questa seconda parte, che interessa egualmente gli integrali di Riemann e di Lebesgue, cioè quella che asserisce l'egualianza dei due membri della (1) quando essi esistono. In virtù della sua estrema generalità e importanza, vale la pena di dedicare un esame speciale alla dimostrazione.

Dicendo  $R_n(x)$  il resto  $f(x) - f_n(x)$  e tenendo conto che senza eccezioni l'integrale di una differenza è uguale alla differenza degli integrali (<sup>2</sup>), l'asserzione da dimostrare si riduce a questa: *Se una funzione  $R_n(x)$  in ogni punto  $x$  di un intervallo finito  $a < x < b$  tende a zero per  $n = \infty$ , e se questa funzione resta sempre in valore assoluto inferiore a una quantità fissa  $M$ , allora:*

$$(2) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b R_n(x) dx = 0$$

qualunque sia il modo anche non uniforme, e comunque slegato, con cui le singole ordinate della  $R_n(x)$  tendono a zero.

La dimostrazione si fa dipendere dal seguente

LEMMA. — Se una  $R_n(x)$  tende a zero, per  $n = \infty$ , in ogni punto  $x$  di un intervallo finito  $a < x < b$ , allora, data  $\varepsilon$  positiva piccola a piacere, l'insieme dei punti dove  $|R_n(x)| > \varepsilon$  ha misura di Lebesgue (<sup>3</sup>) che tende a zero col crescere di  $n$ .

Infatti, se questo lemma è vero, date  $\varepsilon, \sigma$  arbitrariamente piccole, purchè non nulle, si può determinare un  $N$  finito tale che per ogni  $n > N$  la misura  $\sigma_1$  dell'insieme dei punti (li diremo punti speciali) in cui  $|R_n(x)| > \varepsilon$  sia sempre  $< \sigma$ . Allora si può considerare una funzione maggiorante positiva  $S(x)$  che sia  $= M$  (il valor limite superiore dei valori assoluti delle  $R_n$ ) in essi punti speciali, e sia  $= \varepsilon$  nel rimanente dell'intervallo. Questa  $S(x)$  è integrabile L, e il suo integrale si sa calcolare (in base alla definizione stessa di Lebesgue), ed è

$$\int_a^b S(x) dx = \sigma_1 M + \varepsilon(b - a - \sigma_1) < \sigma M + \varepsilon(b - a).$$

(<sup>1</sup>) Ivi, pag. 49; vi si richiama implicitamente un teorema dimostrato a pag. 37 che è una generalizzazione di un teorema di Arzelà; e questa dimostrazione a sua volta si appoggia sopra un'altra, data a pag. 21, e che è un corollario di altra data a pag. 19, la quale si dimostra in base a vari teoremi sulla composizione degli insiemi.

(<sup>2</sup>) Postulato di definizione 3° di Lebesgue, loc. cit., pag. 98.

(<sup>3</sup>) Si suppone la funzione *misurabile* nel senso di Lebesgue; cioè dato  $\alpha$  qualunque, l'insieme dei punti in cui  $R_n(x) > \alpha$  abbia una misura di Lebesgue ben definita. Questa proprietà, per le funzioni limitate, è condizione necessaria e sufficiente per la integrabilità L. È bene ricordare che fino ad oggi non si conoscono funzioni non misurabili.

Ma l'integrale della  $R_n(x)$  è in valore assoluto non superiore all'integrale della sua funzione maggiorante  $S(x)$  <sup>(1)</sup>. Quindi per ogni  $n > N$

$$\left| \int_a^b R_n(x) dx \right| < \sigma M + \varepsilon(b - a),$$

e siccome  $M, a, b$  sono fissi, mentre  $\sigma, \varepsilon$  sono arbitrariamente piccole, si ricava

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_a^b R_n(x) dx = 0$$

formola che essendo così provata per gli integrali di Lebesgue vale anche per quelli di Riemann quando esistono.

Questa parte della dimostrazione si può ricavare dunque semplicemente da principi fondamentali la cui portata è ben nota, e non lascia adito a difficoltà o a dubbi. Resta da vedere quella del lemma fondamentale.

Le considerazioni che sono state fatte per stabilire esso lemma fondamentale (in casi speciali da Arzelà, e più generalmente dal Borel) si possono ridurre alle seguenti.

Dato  $\varepsilon$  positivo arbitrario fisso, e continuando a chiamare *speciali* i punti in cui una generica  $R_n(x)$  ha valore assoluto  $> \varepsilon$ , sia

$$\begin{array}{ccccccccccc} \sigma_1 & \text{la misura dell'insieme dei punti speciali di } R_1(x) & & & & & & & & & \\ \sigma_2 & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & \text{"} & R_2(x) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

Si tratta di dimostrare che  $\sigma_n$  tende verso zero col crescere indefinitamente di  $n$ .

La dimostrazione si fa per assurdo, osservando che se  $\sigma_n$  non tendesse verso zero, allora il più grande dei limiti di  $\sigma_n$  (il limite superiore d'indeterminazione secondo Du Bois Reymond) avrebbe valore  $> 0$ , e per es.  $= \beta$ ; ciò vorrebbe dire che scelta una qualunque  $\alpha$  inferiore a  $\beta$ , vi sarebbero infiniti valori di  $n$ , per cui  $\sigma_n$  sarebbe  $> \alpha$ . E allora, in virtù di un certo teorema sulla sovrapposizione degli insiemi, si arriverebbe alla conseguenza che nell'intervallo  $b - a$  esisterebbe un insieme, di misura non  $< \alpha$ , di punti ciascuno appartenente a un'infinità degli insiemi  $\sigma_n$ , e cioè di punti fissi in ciascuno dei quali  $R_n(x)$  non tende a zero per  $n = \infty$ ; ciò contrariamente all'ipotesi fatta.

Il teorema sugli insiemi a cui faccio allusione è il seguente: *Se si ha su un intervallo finito  $L = b - a$  un'infinità numerabile d'insiemi, ciascuno dei quali ha misura  $\geq \alpha$ , esiste nell'intervallo un'insieme di punti ciascuno dei quali viene ricoperto da (cioè appartiene a) un'infinità fra essi insiemi; e questo cosiddetto insieme limite completo ha misura  $\geq \alpha$ .*

(1) In virtù dei postulati di definizione 3° e 4° del Lebesgue, loc. cit., pp. 98-99.



Si vede dunque che a questo teorema, in ultima analisi, si riduce il punto essenziale di tutta la dimostrazione sulla commutabilità del segno limite col segno integrale. Nonostante però l'enunciato semplice e quasi intuitivo del teorema stesso, la prova formale non è così immediata come potrebbe apparire. Il Borel infatti lo deduce <sup>(1)</sup> come conseguenza di un altro enunciato alquanto più complesso e generale (ma che può anche dedursi reciprocamente come corollario), la cui dimostrazione è piuttosto ardua a seguire, e potrebbe lasciare qualche dubbio a chi non ne facesse uno studio approfondito.

Dobbiamo perciò essere grati al prof. Orlando che con la sua abituale limpidezza ha dato nell'ultimo fascicolo di questi Rendiconti una dimostrazione del teorema in forma molto accessibile.

In vista dell'importanza della questione, mi permetterà di suggerire un procedimento di dimostrazione essenzialmente diverso, cioè non per assurdo ma per via di calcolo algebrico diretto sulla misura dell'insieme limite; e spero che non farà « double emploi » perchè permette di asserire un risultato anche sulla sovrapposizione di un numero finito di insiemi. Dimostrerò prima la formola per  $n$  finito, e poi passerò al limite per  $n = \infty$ .

Sia dunque un segmento di lunghezza finita  $L$  (o più generalmente un insieme di misura  $L$ ). Applichiamo su di esso  $n$  insiemi, ciascuno di misura  $\geq l$ .

Diciamo  $U_1$  la misura dall'insieme dei punti coperti 1 o più volte

|   |       |   |   |   |   |     |       |   |                  |
|---|-------|---|---|---|---|-----|-------|---|------------------|
| " | $U_2$ | " | " | " | " | 2   | "     | " | ( <sup>2</sup> ) |
| . | .     | . | . | . | . | .   | .     | . | .                |
| " | $U_n$ | " | " | " | " | $n$ | volte |   |                  |

e non vi sono punti coperti più che  $n$  volte.

Ciascuno di questi insiemi contiene il seguente; e abbiamo quindi

$$L \geq U_1 \geq U_2 \geq \dots \geq U_n.$$

D'altra parte abbiamo manifestamente (come conseguenza del modo come gli  $U$  sono generati) che la somma degli  $U$  è uguale alla somma delle misure degli  $n$  insiemi applicati; quindi

$$U_1 + U_2 + \dots + U_n \geq nl.$$

Siccome qui tutti i termini sono  $\leq U_1$ , e sono in numero di  $n$ , segue (sostituendo a ciascuno di essi il valore massimo  $U_1$ ) che  $nU_1 \geq n$ , e quindi

$$(3) \quad U_1 \geq l$$

(<sup>1</sup>) Ved. Borel-Fréchet, op. cit., pag. 21.

(<sup>2</sup>) La misurabilità risulta da noti teoremi fondamentali nella teoria delle misure di Lebesgue.

(ciò che era d'altra parte evidente direttamente, ma che ci conviene aver dedotto per questa via).

Se ora  $nl$  non è  $> L$ , non si può dedurre altra diseuguaglianza che ci interessi. Se invece  $nl > L$ , si può dal primo membro della (2) sottrarre  $U_1$ , e dal secondo sottrarre  $L$ , e dedurre

$$U_2 + U_3 + \dots + U_n \geq nl - L.$$

Quindi nello stesso modo come è stata dedotta la (3) si ricava

$$(4) \quad U_2 \geq \frac{nl - L}{n - 1}$$

e questo procedimento si può continuare per tante volte quanto è il massimo intero  $k$  contenuto nel rapporto  $\frac{nl}{L}$ . Si ricavano cioè ordinatamente le disuguaglianze

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_1 \geq l \\ U_2 \geq \frac{nl - L}{n - 1} \\ U_3 \geq \frac{nl - 2L}{n - 2} \\ \dots \dots \dots \\ U_i \geq \frac{nl - (i - 1)L}{n - i + 1} \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

le quali sono in numero di  $k + 1$ ; cioè arrivano fino al termine di indice  $k + 1$ . E questo è il sistema di formole che vale pel caso di  $n$  finito.

Ciò premesso, se facciamo crescere  $n$  indefinitamente con l'aggiungere sempre nuovi insiemi ciascuno di misura  $\geq l$ , le  $U$  variano tutte, ma le (5) restano sempre vere; i secondi membri tendono allora tutti verso  $l$  <sup>(1)</sup>, e il loro numero cresce all'infinito. Si ha quindi allora ultimamente

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} U_1 \geq l \\ U_2 \geq l \\ \dots \dots \dots \\ U_i \geq l \\ \dots \dots \dots \end{array} \right. \quad \text{(e così senza limite).}$$

<sup>(1)</sup> Intendo dire che ciascuno dei secondi membri, per  $i$  fisso (qualunque sia  $i$ ), e per  $n$  indefinitamente crescente, tende verso  $l$ ; ciò che però non avviene più se invece di tenere  $i$  fisso, si considera un  $i$  variabile in funzione di  $n$ , o in funzione di  $k$ ; perchè appunto tale convergenza verso  $l$  non avviene con uniformità rispetto ad  $i$ ; e per la validità della nostra dimostrazione non occorre che ciò sia.

Cioè abbiamo una serie di insiemi  $U_1 \supset U_2 \supset U_3 \dots \supset U_i \supset \dots$  di cui ciascuno è contenuto nel precedente; e tutti sono di misura  $\geq l$ . Quindi <sup>(1)</sup> esiste un insieme  $U_\infty$  contenuto in tutti gli  $U_n$ , ed è misurabile, ed ha misura  $\geq l$ . E questo è un insieme di punti ciascuno dei quali è coperto infinite volte. Dunque il teorema è dimostrato.

Si possono così confermare con tutta generalità i teoremi relativi alle formole (1) e (2). Convienne anche aggiungere che essi valgono pure quando la convergenza delle rispettive funzioni verso il loro limite avviene *a meno di un insieme di punti di misura nulla*. L'uno e l'altro si lasciano poi anche enunciare come teoremi sulle serie <sup>(2)</sup>.

La validità di tutti essi è condizionata al fatto che l'intervallo di integrazione sia finito, e la funzione da integrare sia compresa tra limiti finiti fissi (anche qui, salvo al più un insieme di punti di misura nulla). Quindi, come principio generale di analisi, si conclude che la effettiva diversità fra l'integrale di un limite e il limite di un integrale può solo nascere quando l'insieme delle curve rappresentative delle funzioni che si considerano ha qualche punto limite a distanza infinita; cioè in qualche modo, essa diversità è legata con la formazione di certe *funzioni impulsive*, o analoghi elementi, il cui presentarsi spiega la diversità e può misurarla; su questo argomento mi riservo di ritornare in altra occasione.

Chimica. — *Osservazioni chimico-mineralogiche su alcuni berilli elbani* <sup>(3)</sup>. Nota dell'ing. dott. L. MADDALENA, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Osservando i valori degli indici di rifrazione di vari berilli riportati dall'Hintze <sup>(4)</sup>, si nota che i medesimi aumentano coll'intensità di colorazione dei berilli stessi mostrandosi minimi per i berilli incolori dell'Elba, massimi per gli smeraldi della Siberia.

Il prof. Brugnatelli <sup>(5)</sup> richiamò l'attenzione su questo fatto avendo notato che gli indici del berillo verde oliva di Sondalo ( $\omega = 1,5823$ ;  $\epsilon = 1,5762$  [Na]) e di quello celeste chiaro di Craveggia ( $\omega = 1,5830$ ;

<sup>(1)</sup> In virtù di un teorema dato dal Lebesgue, loc. cit., pag. 109, e la cui dimostrazione è molto semplice.

<sup>(2)</sup> Veggasi un enunciato in Lebesgue, loc. cit., pag. 114, in ultimo; un altro teorema di portata diversa è stato dato da B. Levi nel 1906. L'enunciato di Lebesgue, pel caso delle funzioni integrabili R, era stato dato per la prima volta da Osgood nel 1896, ma con una restrizione che poi Hobson nel 1903 ha dimostrato superflua.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Pavia.

<sup>(4)</sup> Handbuch der Mineralogie, pag. 1273.

<sup>(5)</sup> *Beryll. u. andere Mineralien der Pegmatite von Sandalo*. Zeitschr. f. Krystall. ecc. 1902.



$\epsilon = 5773$  [Na]), sono notevolmente superiori agli indici dei berilli incolori dell'Elba ( $\omega = 1,5770$ ;  $\epsilon = 1,5709$  [Na] sec. De Cloizeau).

Il Lacroix nella descrizione dei minerali provenienti dalle pegmatiti tormalinifere del Madagascar <sup>(1)</sup> distinse due tipi di berillo: uno di color azzurro-verdognolo con abito normale ad indici di rifrazione pure normali, ed uno di color rosa salmone, appiattito secondo la base, avente indici molto elevati ed una densità superiore alla ordinaria. Avendo fatta fare un'analisi spettroscopica del minerale fu rivelata da questa la presenza nel secondo tipo di una quantità notevole di cesio, litio e sodio: il Lacroix ne osservò l'analogia col berillo di Hebron descritto da Penfield e Harper <sup>(2)</sup> assai ricco in alcali e specialmente in cesio, ed accennò alla possibilità che la modificazione delle proprietà ottiche potesse dipendere dal quantitativo in alcali contenuto.

Più tardi il Ford <sup>(3)</sup>, raccogliendo le analisi di vari berilli americani ricchi in alcali ed aggiungendone una di un berillo di Madagascar proveniente dalla stessa località di quelli descritti da Lacroix, potè in modo sicuro stabilire che le modificazioni che presentano gli indici di rifrazione ed il peso specifico di certi berilli sono una funzione del loro contenuto in alcali.

Recentemente Lacroix e Rengade <sup>(4)</sup> ripresero lo studio dei berilli rosa (da un rosa fiore di pesco ad un rosa salmone) delle pegmatiti di Maharitra (Madagascar) analizzandoli e determinandone indici di rifrazione e densità: essi ritengono che la sostituzione della glucina avente peso molecolare basso (25,17) e quindi debole rifrazione molecolare, con alcali a peso molecolare più elevato ( $\text{Li}_2\text{O} = 30,06$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 62,10$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 94,30$ ;  $\text{Cs}_2\text{O} = 280,76$ ) sia la causa dei cambiamenti nei caratteri fisici. Questi autori concludono poi, a differenza di quanto aveva prima ritenuto il solo Lacroix, che al Madagascar non vi sono due tipi distinti di berillo, ma una serie continua nella quale l'aumento della percentuale in alcali (particolarmente Li e Cs) va di pari passo col crescere della loro densità e del loro potere rifrangente.

Invece Duparc, Wuunder e Sabot <sup>(5)</sup>, nei loro vari studi sulle pegmatiti di Madagascar, insistono a distinguere, indipendentemente dalla colorazione, due tipi di berillo: uno prismatico allungato secondo [0001] povero di faccie e di densità poco elevata, con una bassa percentuale di alcali ed indici di rifrazioni poco superiori ai normali; un altro tipo appiattito secondo la base (0001), ricco di faccie, contenente una notevole quantità di alcali (Cs e Rb),

(1) Bull. de la Soc. Franc. de Minér., 1908, pag. 218-247.

(2) Amer. Journ., t. XXVIII, 1884, pag. 250.

(3) Amer. Journ., t. XXX, 1910, pag. 129.

(4) Bull. Soc. Franc. de Minér., 1911, pag. 123.

(5) Mém. Soc. Phys. Genève, t. XXXVI, 1910. Bull. Soc. Franc. de Minér., 1910, pag. 53 e 1911, pag. 131 e pag. 239.

con densità ed indici di rifrazione decisamente superiori a quelli del tipo precedente. Questi autori chiamarono il secondo tipo di berillo col nome di *woroblewite* che fu dato dal Vernadsky a berilli analoghi provenienti dalla Siberia.

Il chiar. prof. Brugnatelli mi ha gentilmente favoriti alcuni begli esemplari di berillo elbano provenienti dalle ben note pegmatiti di S. Piero in Campo, consigliandomi di eseguire uno studio comparativo delle loro proprietà fisiche e composizione chimica.

Le analisi finora eseguite dei berilli elbani (Rammelsberg <sup>(1)</sup>, Grattarola <sup>(2)</sup> non hanno rivelato la presenza in essi di alcali; solo il Bechi <sup>(3)</sup> vi ha determinato una notevole percentuale in cesio, ma dirò più avanti dello scarso valore che si può attribuire a questa sua analisi.

Dei campioni che avevo a mia disposizione uno era incolore e perfettamente limpido (I), il secondo pure limpido e di una tinta delicata rosa fiore di pesco (II) ed il terzo di un color celestino un po' meno limpido dei precedenti, ma sempre trasparente (III). I risultati delle analisi furono i seguenti:

|                                 | I            | II           | III          |
|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Si O <sub>2</sub>               | 65.09        | 64.59        | 63.90        |
| All <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.21        | 20.08        | 18.64        |
| GlO                             | 13.27        | 11.40        | 10.87        |
| CaO                             | 1.02         | 1.06         | traccie      |
| MgO                             | 1.81         | 0.56         | traccie      |
| Cs <sub>2</sub> O               | —            | —            | traccie      |
| K <sub>2</sub> O                | —            | { 0.41       | 1.61         |
| Na <sub>2</sub> O               | —            |              | { 2.28       |
| Li <sub>2</sub> O               | —            |              |              |
| H <sub>2</sub> O                | 1.44         | 1.27         | 1.62         |
|                                 | <u>99.84</u> | <u>99.17</u> | <u>98.92</u> |

In queste analisi la separazione della glucina dall'allumina fu fatta col metodo solito maggiormente consigliato dal Rose mediante il carbonato ammonico e l'ammoniaca, ritenendolo preferibile anche al metodo recentemente consigliato come ottimo da C. Renz <sup>(4)</sup> che consiste nell'aggiungere alla soluzione dei cloruri di Al e Gl una soluzione al 30 % di etil-o metilamina che rende insolubile la glucina.

<sup>(1)</sup> Mineralchemie, 1875, pag. 650.

<sup>(2)</sup> Grot's Zeitschr., 5, pag. 503.

<sup>(3)</sup> Boll. Com. Geol., Roma, 1870.

<sup>(4)</sup> Ber. der deutsch. Chem. Ges., Berlin, V, 36, pag. 2751.

La determinazione degli alcali venne fatta disaggregando con  $\text{Ca CO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}$  secondo il metodo di Lawrence Smith. Per il campione III feci anche la separazione del potassio ottenendo la percentuale in  $\text{K}_2\text{O}$  di 1,61, ma siccome poi l'analisi spettroscopica dei prodotti della separazione rivelò la presenza del Li non solo nel filtrato, ma anche, sebbene in piccolissima quantità, unito al cloroplatinato potassico, pur ritenendo che la separazione non sia riuscita in modo perfetto, ma d'altra parte non potendo ripeterla per mancanza di materiale, ho dovuto accettare questo valore che va perciò considerato solo come approssimativo. Oltre alla linea del Li assai persistente, lo spettroscopio rivelò anche in piccola quantità, non sicura, la presenza del Cs.

Come dissi, la presenza del Cs nel berillo dell'Elba era già stata segnalata dal Bechi<sup>(1)</sup>, il quale nel 1870 ne analizzò alcuni cristalli « squisitamente limpidi, sinceri e più o meno soavemente tinti del color d'acqua di mare ». Ecco le sue analisi:

| I               |        | II       |  | III   |       |
|-----------------|--------|----------|--|-------|-------|
| Silice          | 70,00  | Silice   |  | 60,02 |       |
| Allumina        | 26,33  | Allumina |  | 31,07 |       |
| Glucina         | 3,31   | Magnesia |  | 7,60  |       |
| Cesio           | 0,88   | Calce    |  | 1,14  |       |
| Ossido di ferro | 0,40   |          |  |       |       |
|                 |        |          |  |       | <hr/> |
|                 |        |          |  |       | 99,89 |
|                 | <hr/>  |          |  |       |       |
|                 | 100,92 |          |  |       |       |

Queste analisi si rivelano poco attendibili e tali le ritennero l'Hintze<sup>(2)</sup> ed anche il D'Achiardi<sup>(3)</sup>, specialmente la seconda che sembra non essere di un berillo quantunque Bechi lo affermi sull'autorità del Meneghini e dica di aver ripetuto le analisi tre volte ottenendo concordanza di risultati (!). È evidente che l'A. non è riuscito a separare la glucina dall'allumina e ciò forse è dovuto al metodo usato, coll'acido solforoso, che egli dice esat-tissimo ma che, secondo Rose, conduce molto facilmente in errore.

Gli indici di rifrazione di questi berilli vennero determinati col metodo della riflessione totale mediante un apparecchio Abbe-Pulfrich sopra lamine tagliate parallelamente e normalmente all'asse ottico; inoltre per il berillo incolore e per quello celeste gli indici furono pure determinati per controllo col metodo della deviazione minima, adoperando due faccie alterne del prisma {10 $\bar{1}$ 0} opportunamente lisciate.

(<sup>1</sup>) Op. cit.

(<sup>2</sup>) Loc. cit.

(<sup>3</sup>) Mineralogia della Toscana, V. II.



I valori medi dei risultati ottenuti da numerose esperienze operando alla luce gialla del sodio furono i seguenti:

| Misure per riflessione totale |         |         |         |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
|                               | I       | II      | III     |
| $\omega =$                    | 1,57682 | 1,57778 | 1,59169 |
| $\varepsilon =$               | 1,57169 | 1,57269 | 1,58524 |
| Misure per deviazione minima  |         |         |         |
|                               | I       |         | III     |
| $\omega =$                    | 1,5769  |         | 1,5916  |
| $\varepsilon =$               | 1,5717  |         | 1,5850  |

La concordanza tra le misure ottenute coi due metodi è abbastanza soddisfacente.

La densità di questi berilli fu determinata col picnometro adoperando dei frammenti perfettamente limpidi:

|       | I      | II     | III    |
|-------|--------|--------|--------|
| $d =$ | 2,6891 | 2,6917 | 2,7639 |

Osservando questi risultati si mostra evidente anche per il berillo elbano la relazione tra quantitativo di alcali, indici di rifrazione e peso specifico, intuuta dal Lacroix fin dal 1908, confermata da Ford e poi da nuovi studi di Lacroix o Rengade e da quelli di Duparc, Wunder e Sabot per i berilli d'America e del Madagascar.

Ho creduto opportuno riunire in una tabella comparativa le mie analisi sul berillo Elbano, alcune dei berilli del Madagascar eseguite dagli autori citati ed una del Wells di un berillo americano, aggiungendo i rispettivi valori del peso specifico, indici di rifrazione e doppia rifrazione, e facendo risultare a parte la somma degli alcali.

Dall'esame di questa tabella risulta evidentissima la relazione tra il valore crescente della somma degli alcali e quelli pure crescenti degli indici di rifrazione, della doppia rifrazione e della densità, relazione che si verifica solo approssimativamente costante. Inoltre la tabella mostra chiaramente che non è possibile fare, nè per la composizione chimica, nè per le proprietà ottiche, nè per il valore del peso specifico, una distinzione netta tra due tipi di berillo, come vorrebbero Duparc, Wunder e Sabot, basandosi sopra tutto sulla differenza dell'abito cristallino; possiamo quindi concludere che si tratta piuttosto di una serie continua come ammisero Lacroix e Rengade.

Se osserviamo la colorazione sembra che anch'essa tenda ad aumentare di intensità unitamente alle altre proprietà fisiche, eccetto per i berilli del Maine (Hebron) i quali sono incolori<sup>(1)</sup>: sembra quindi che la presenza di

<sup>(1)</sup> Hintze, Handbuch d. Min., pag. 1291.

una piccola quantità di alcali possa aumentare notevolmente nei berilli il potere solvente rispetto ai pigmenti coloranti.

Ad ogni modo si ritiene che dopo le misure fatte da H. Dudenhausen degli indici di rifrazione del salgemma incolore e colorato, e quelli di E. A. Wulffing sul diamante, fluorite, quarzo, si possa considerare come dimostrata l'assoluta indipendenza tra colorazione ed indici di rifrazione (<sup>1</sup>).

Ricordando le importanti esperienze di Doelter riguardanti l'azione del radio sul colore dei minerali, ho voluto sottoporre all'azione dei raggi Röntgen (non avendo a mia disposizione quantità sufficienti di sali di radio ed essendo l'azione di questi raggi pressochè identica a quella delle radiazioni del radio, come appunto dimostrarono le esperienze di Doelter), i tre berilli dell'Elba ed altri campioni di vari colori e di diversa provenienza esistenti nel Museo dell'Istituto Mineralogico della R. Università di Pavia. Mi fu gentilmente concesso di eseguire l'esperienza nel gabinetto radiografico dell'Ospedale S. Matteo. La corrente adoperata fu quella stradale a 120 Volts trasformata da alternata in continua mediante un motore: il rocchetto dava scintille della lunghezza di 70 cm. I minerali sperimentati vennero disposti immediatamente sotto ad un tubo Müller di 20 cm. di diametro, della durezza incipiente 9 della scala di Denoise, a raffreddamento d'acqua. L'esperimento durò 10 ore, dopo le quali il tubo Müller si spezzò; l'energia della corrente variò, durante l'esperienza, da 12 a 15 Ampères.

Quantunque la durata delle esperienze e l'intensità della corrente siano state maggiori di quelle che bastarono a Doelter per ottenere in altri minerali decolorazione o mutamento di colore, non potei accertare nei miei berilli la più piccola variazione, nè la misura degli indici di rifrazione eseguita immediatamente dopo l'esperienza fu, per un valore apprezzabile, diversa da quelle eseguite prima.

Se si osservano le analisi delle tormaline che accompagnano i berilli ricchi in alcali, si riscontra che anch'esse ne contengono una quantità notevolmente superiore al normale, soprattutto di litio; così le tormaline di Orford (New Hampshire), di Paris (Maine), Mesa Grande, California (<sup>2</sup>), di Atsombombato, Antaboko, Tsilaizina e Maroando (Madagascar) (<sup>3</sup>) e quelle dell'Elba (<sup>4</sup>): inoltre paragonando gli indici di rifrazione di queste tormaline si nota pure una relazione tra i loro valori e la somma degli alcali in esse contenuti, ma tale relazione è inversa a quella riscontrata per i berilli, cioè il valore degli indici delle tormaline diminuisce coll'aumentare del loro contenuto in alcali.

(<sup>1</sup>) G. Linck, *Fortschritte der Mineralogie*, ecc. Jena, 1911.

(<sup>2</sup>) Hintze, *Handbuch d. Miner.*, pag. 365.

(<sup>3</sup>) Duparc Wunder Sabot, *Mem. Soc. Phys.*, Genève, t. XXXVI, 1910.

(<sup>4</sup>) D'Achiardi, *Le tormaline del granito Elbano*. Pisa, 1896.

| Località<br>colore<br>analista           | I                             | II                                | III                                                                  | IV                                                               | V                              | VI                          | VII                                                              | VIII                                                       |
|------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|                                          | Elba<br>incoloro<br>Maddalena | Elba<br>rosa pallido<br>Maddalena | Fsilaizina<br>(Madagascar)<br>rosa vivace<br>Dupar, Wunder,<br>Sabot | Yohday<br>(Madagascar)<br>rosa salmone<br>Lacroix e Ren-<br>gade | Elba<br>celestino<br>Maddalena | Hebron<br>incoloro<br>Wells | Maharitra<br>(Madagascar)<br>rosa violaceo<br>Lacroix e Reingade | Maharitra<br>(Madagascar)<br>rosa violaceo<br>Dupar Wunder |
| Si O <sub>2</sub> . . . . .              | 65,09                         | 64,39                             | 64,76                                                                | 62,70                                                            | 63,90                          | 62,44                       | 66,39                                                            | 68,67                                                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 17,21                         | 20,08                             | 18,14                                                                | 30,30                                                            | 18,64                          | 17,74                       | 29,05                                                            | 17,41                                                      |
| Be O . . . . .                           | 13,27                         | 11,40                             | 13,76                                                                | —                                                                | 10,87                          | 11,36                       | —                                                                | 11,76                                                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | —                             | —                                 | —                                                                    | —                                                                | —                              | 0,40                        | —                                                                | —                                                          |
| Fe O . . . . .                           | —                             | —                                 | —                                                                    | 1,04                                                             | —                              | —                           | 0,26                                                             | —                                                          |
| Mn O . . . . .                           | —                             | —                                 | 0,03                                                                 | traccie                                                          | —                              | —                           | traccie                                                          | —                                                          |
| Mg O . . . . .                           | 1,81                          | 0,56                              | —                                                                    | —                                                                | traccie                        | —                           | —                                                                | traccie                                                    |
| Ca O . . . . .                           | 1,62                          | 1,06                              | —                                                                    | —                                                                | traccie                        | —                           | 0,34                                                             | —                                                          |
| Cs <sub>2</sub> O . . . . .              | —                             | —                                 | —                                                                    | 1,43                                                             | traccie                        | 3,60                        | 4,56                                                             | 0,87                                                       |
| Rb <sub>2</sub> O . . . . .              | —                             | —                                 | —                                                                    | —                                                                | —                              | —                           | —                                                                | 1,34                                                       |
| K <sub>2</sub> O . . . . .               | —                             | —                                 | 0,04                                                                 | —                                                                | 1,61                           | —                           | —                                                                | 0,68                                                       |
| Na <sub>2</sub> O . . . . .              | —                             | 0,41                              | 0,73                                                                 | 1,03                                                             | —                              | 1,13                        | 0,24                                                             | 2,05                                                       |
| Li <sub>2</sub> O . . . . .              | —                             | —                                 | 0,15                                                                 | 0,83                                                             | 2,28                           | 1,60                        | 2,00                                                             | 1,99                                                       |
| H <sub>2</sub> O . . . . .               | 1,44                          | 1,27                              | 2,24                                                                 | 2,63                                                             | 1,62                           | 2,03                        | 2,23                                                             | 2,20                                                       |
| Somma . . . . .                          | 99,84                         | 99,17                             | 99,85                                                                | 99,96                                                            | 98,92                          | 100,30                      | 99,07                                                            | 99,97                                                      |
| Somma alcali . . . . .                   | —                             | 0,41                              | 0,92                                                                 | 3,29                                                             | 3,89                           | 6,33                        | 6,80                                                             | 6,93                                                       |
| Peso specif. . . . .                     | 2,6891                        | 2,6917                            | 2,716                                                                | 2,75                                                             | 2,7639                         | 2,80                        | 2,81                                                             | 2,8474                                                     |
| ω . . . . .                              | 1,57686                       | 1,57778                           | 1,5822                                                               | 1,5860                                                           | 1,59166                        | 1,59824                     | 1,5996                                                           | 1,5974                                                     |
| σ . . . . .                              | 1,5716                        | 1,57269                           | 1,5760                                                               | 1,5795                                                           | 1,58512                        | 1,59014                     | 1,5911                                                           | 1,5890                                                     |
| ω - σ . . . . .                          | 0,00474                       | 0,00509                           | 0,0062                                                               | 0,0065                                                           | 0,00654                        | 0,00810                     | 0,0085                                                           | 0,0084                                                     |



**Meccanica.** — *Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo.* Nota di U. CISOTTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

**Matematica.** — *Sopra un'estensione del teorema di Riesz Fischer.* Nota I del dott. LUIGI AMOROSO, presentata dal Corrispondente G. LAURICELLA.

**Matematica.** — *Sopra una trasformazione classica di Sophus Lie.* Nota del dott. ENRICO BOMPIANI, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

**Fisica.** — *Ricerche spettrali sull'arco fra carboni a piccole pressioni.* Nota del dott. M. LA ROSA, presentata dal Corrispondente D. MACALUSO.

L'esame spettrale dell'arco elettrico, prodotto in ambienti a pressioni più piccole dell'atmosferica, è stato intrapreso per la prima volta da Hagenbach <sup>(1)</sup>. Egli ha trovato, che quando la pressione viene ridotta a pochi millimetri di mercurio, nella luce dell'arco sono presenti tanto gli spettri dei materiali che formano gli elettrodi, quanto quelli dei gas dell'ambiente.

Le ricerche sono state istituite su archi, accesi fra elettrodi di materiali diversi, ed in seno a svariati gas, ma i risultati pubblicati si riferiscono all'arco fra elettrodi di rame, prodotto nell'aria, nell'anidride carbonica, e nel gas illuminante.

Fabry e Buisson, in occasione delle loro ricerche spettroscopiche ed elettriche sull'arco fra metalli, hanno messo in rilievo l'esistenza di due regimi di arco, differenti sia per le circostanze elettriche, che per la struttura dello spettro emesso.

Il primo regime, che è più stabile con intensità piuttosto elevate, è accompagnato da differenze di potenziali più piccole, a parità di lunghezza dell'arco e d'intensità della corrente d'alimentazione, di quelle che si pre-

<sup>(1)</sup> Phys. Zeitschr. Bd. 10, pag. 649, 1909.

sentano nel secondo regime. Facendo gradatamente diminuire l'intensità della corrente si osserva, a certo punto, un cambiamento brusco nei potenziali, che rivela il passaggio dal primo al secondo regime.

Ora nel primo regime l'arco presenta solo gli spettri dei metalli che costituiscono gli elettrodi, mentre nel secondo, accanto a questi, leggermente modificati, — p. es. per la scomparsa delle righe di scintilla dalle vicinanze dell'elettrodo positivo — si presentano spettri appartenenti ai gas dell'ambiente <sup>(1)</sup>.

Siccome questo secondo regime, a pressioni via via più basse, diventa sempre più stabile del primo, riescono confermate, e meglio precisate, le osservazioni di Hagenbach.

Le esperienze sono state fatte principalmente sopra un arco fra elettrodi di ferro, ed estese solo in qualche parte ad altri metalli ed al carbone.

Più recentemente, Barnes ha studiato dapprima le caratteristiche dell'arco fra elettrodi di carbone e di magnesio sotto bassa pressione, e poi gli spettri dell'arco fra elettrodi di alluminio, rame, magnesio nelle medesime condizioni. Egli riferisce che in questi spettri, accanto alle ordinarie bande che vengono attribuite a composti dei detti metalli con ossigeno, si presentano delle altre bande, che per lo più sono attribuite a composti con idrogeno; e di più, che al diminuire della pressione, lo spettro degli elettrodi prende un aspetto intermedio fra quello dell'arco e quello della scintilla. Inoltre conferma, che a queste basse pressioni, insieme con quelli degli elettrodi, si presentano elementi spettrali appartenenti ai gas dell'ambiente, come p. es. le bande dell'azoto.

Avendo avuto occasione, tempo fa, di fotografare una parte dello spettro dell'arco fra carboni, a varie pressioni, ho potuto osservare fatti analoghi, insieme con alcune particolarità interessanti che riferisco nella presente Nota, non avendole trovate da altri descritte.

Nelle mie esperienze mi servivo di una lampada a carboni inclinati, fornita di regolatore automatico (ad un solo rocchetto unito in serie) posta dentro una grande campana a tenuta d'aria, di cui ho fatto un cenno in un precedente lavoro <sup>(2)</sup>. La disposizione ottica è stata quella stessa di cui mi sono servito in altre occasioni <sup>(3)</sup>.

Rarefacendo l'aria della campana, fino ad una pressione di pochi centimetri di mercurio, l'arco non presenta notevoli mutamenti, nè dal punto di vista elettrico, nè da quello ottico.

Tutto ciò che si può notare — seguendo attentamente le indicazioni dell'amperometro posto in serie, e del voltmetro derivato ai poli dell'arco — è una piccola diminuzione della differenza di potenziale, che si verifica benchè

<sup>(1)</sup> C. R., t. 146, p. 1143, 1908; e Jour. de Phys. t. IX, pag. 929, 1910.

<sup>(2)</sup> N. Cim. vol. XX, dicembre 1910.

<sup>(3)</sup> Mem. Acc. Lincei, vol. VII, pag. 451, 1908.

l'intensità si mantenga presso a poco costante e la lunghezza cresca leggermente. Ciò denota che il passaggio della corrente attraverso alla massa aeriforme diviene via via più facile a misura che la pressione decresce.

Le sole particolarità che si possono scorgere nello spettro della luce emessa in queste condizioni sono un sensibile indebolimento delle bande del cianogeno, specialmente del secondo gruppo, ed una maggiore intensità acquistata dalle righe delle impurezze metalliche nella fiamma che avvolge il carbone negativo, e che diventa sempre più estesa a misura che la pressione diminuisce.

Riducendo ancora più, fino a pochi mm. di mercurio, la pressione dell'aria che circonda l'arco, questo cambia gradatamente d'aspetto; esso cioè non presenta più ben distinte, e nettamente limitate, le due regioni, nucleo (costituito dalle due fiamme, l'anodica e la catodica) e mantello; questo ultimo diventa quasi invisibile, mentre quello si trasforma in una massa luminosa diffusa in cui si possono distinguere varie parti; e veramente sul catodo una piccola regione molto brillante, che costituisce il punto di appoggio dell'arco sul carbone ed un piccolo pennacchio meno luminoso, che parte dalla prima; sull'anodo pure una piccola regione molto brillante, che fa da un punto d'attacco dell'arco, alla quale segue prima un piccolo spazio oscuro, e poi una regione luminosa a contorni diffusi, che rimane separata dal pennacchio che parte dal catodo da un secondo spazio oscuro, più grande del primo.

In sostanza l'arco assume, ad un di presso, l'aspetto ben noto, caratteristico delle scariche a bassa pressione.

In queste condizioni esso raggiunge lunghezze alquanto maggiori di quelle che presenta a pressioni più basse, ed in complesso la sua luminosità, come anche quella degli elettrodi, è molto diminuita.

Tutti questi particolari si possono bene osservare, o guardando direttamente l'arco attraverso filtri opportuni, o raccogliendone l'immagine (che nella disposizione ottica impiegata veniva proiettata sul piano della fenditura) sopra uno schermo bianco. In questo caso si rileva ad occhio un cambiamento di tinta della massa luminosa, che si presenta di un azzurro pallido, tendente al verde, invece che azzurro-violacea come di consueto.

Evidentemente queste apparenze corrispondono ad un nuovo regime, a cui l'arco passa spontaneamente, quando la pressione è ridotta.

È notevole il fatto che questo cambiamento di regime dell'arco si verifica senza brusche variazioni negli elementi elettrici che lo caratterizzano. Così, nelle condizioni delle mie esperienze (nelle quali si può riguardare come imposta la condizione  $i = \text{cost.}$  per il tipo di regolatore elettromagnetico di cui la lampada è dotata <sup>(1)</sup>) gli apparecchi di misura degli elementi elet-

(<sup>1</sup>) Come ho già detto, questo regolatore ha un solo rocchetto in serie che agendo per



trici non accusavano quasi variazione, mentre l'arco cambiava regime, e la lunghezza, il solo elemento variabile, cresceva a grado a grado. P. es. in una esperienza si ebbe:

|                      | i        | V       | L       |
|----------------------|----------|---------|---------|
| press. atmosf. . . . | 5,1 amp. | 54 volt | 2,5 mm. |
| " 5 mm. Hg . . .     | 5,2 "    | 53 "    | 14 "    |

È fuor di dubbio, però, che le descritte apparenze corrispondano veramente ad un regime diverso da quello dell'arco ordinario; me ne sono assicurato con la seguente esperienza: Cambiando la resistenza del circuito d'alimentazione, e precisamente accrescendola un poco, l'arco cambiava bruscamente d'aspetto — tornava cioè corto, a contorni netti, ecc. — e cambiava bruscamente anche la differenza di potenziale ai suoi poli. Così in ambiente a 5 mm. di pressione ho avuto:

| Resistenza esterna   | i   | V  | L       |
|----------------------|-----|----|---------|
| 19 ohm circa . . . . | 5,1 | 53 | 14      |
| 22 " " . . . .       | 5,3 | 34 | 2 circa |

Riportando la resistenza al valore primitivo si ristabiliva l'altro regime e con gli stessi valori i, V, L di prima.

Le condizioni elettriche sotto cui avviene il cambiamento di regime sono intimamente connesse con la pressione dell'ambiente in cui l'arco è acceso. Così, in un'altra esperienza, in cui la pressione ambiente era di 13 mm., persisteva ancora il primo regime quando la resistenza del circuito era già ridotta a 13,5 ohm; con questa resistenza potevano presentarsi sia l'uno che l'altro regime, ma il primo sembrava più stabile.

Lo spettro della luce che l'arco emette in questo secondo regime differisce da quello della luce emessa nelle condizioni ordinarie per le seguenti particolarità:

- 1) Una diversa distribuzione delle intensità fra i vari elementi che compongono lo spettro dell'arco ordinario.
- 2) La presenza di elementi che in questo spettro non compariscono.

Paragonando una fotografia dello spettro dell'arco nel primo regime, con un'altra dell'arco nel secondo, scelta in modo che le bande del carbonio abbiano in entrambe la medesima intensità — grossolanamente stimata <sup>(1)</sup> —

attrazione sopra un nucleo di ferro allontana i carboni. La forza che si oppone è data principalmente da una lunga molla a spirale, che ad arco spento si trova già sotto una grande deformazione.

(<sup>1</sup>) Le durate di posa occorrenti nelle condizioni del 2° regime erano più lunghe (3 e anche più volte) di quelle che bastano per il primo.

si vede che nella seconda le bande del cianogeno si presentano molto più deboli che nella prima. L'indebolimento non avviene però in egual misura per tutti i gruppi. Fortemente indebolito è il secondo gruppo (il primo non è stato fotografato) di cui alla pressione di qualche mm. non riescono quasi più apprezzabili neanche le teste; gli altri (III e IV) sono pure alquanto indeboliti, ma lasciano sempre scorgere, insieme con le teste, molte delle righe di cui sono composti.

Dallo stesso confronto si ricava, che molto indeboliti sono anche gli spettri delle impurezze metalliche, di cui a pressioni di pochi mm. non riescono visibili che poche righe, come le D del sodio e le g, H, K del calcio.

Ma il particolare più rimarchevole, che si osserva in queste condizioni, ci è offerto dalla presenza delle bande comunemente attribuite a composti del carbonio coll'idrogeno (<sup>1</sup>). Si sa che queste bande sono state osservate nelle fiamme degli idrocarburi, nelle scariche elettriche in seno all'alcool ed in seno ad alcuni idrocarburi liquidi, e in certe scariche con correnti di alta frequenza prodotte in ambiente di gas illuminante a bassa pressione; esse però finora non sono state mai trovate nell'arco.

Se si opera a pressione di pochi mm. di mercurio, insieme con queste bande, si presentano molto splendenti le righe  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$ , del primo spettro dell'idrogeno, e la loro intensità appare più grande di quelle possedute da tutti gli altri elementi spettrali. A pressioni più elevate, fra 1 e 2 cm., si osservano ancora bene le bande  $C+H$ , mentre le righe dell'H ( $H_{\gamma}$  sparisce) diventano così deboli, che potrebbero totalmente sfuggire all'esame della spettrografia, se su di esse non fosse stata già prima richiamata l'attenzione.

La presenza di queste righe dell'idrogeno nello spettro dell'arco fra carboni è stata altre volte accertata, sia spingendo sull'arco una corrente di questo gas, o di vapor d'acqua, sia lasciando cadere sopra uno dei carboni qualche goccia d'acqua, sia accendendo l'arco in atmosfera d'idrogeno; ma nelle nostre esperienze, questa constatazione è specialmente importante, poichè s'accorda bene con l'ipotesi che attribuisce le bande delle quali precedentemente fu detto a composti della forma  $C+H$ .

Ad ogni modo ho voluto assicurarmi se fosse possibile ottenere la produzione di queste bande, senza la contemporanea comparsa dello spettro dell'idrogeno.

Ho fatto perciò la seguente esperienza:

Ho disseccato con molta cura l'ambiente in cui era racchiusa la lampada, lavandolo per sei volte con aria secca (passata per un triplice essiccatore a cloruro di calcio, acido solforico ed anidride fosforica), e nello stesso tempo ho tenuto acceso l'arco per liberare le estremità degli elettrodi da tracce di acqua o di idrogeno eventualmente occluse. In tal modo ho

(<sup>1</sup>) Cfr. Kayser. Hand. d. Spectr. Bd. V, pag. 231 e segg.

tentato di allontanare la sorgente più importante dell'idrogeno che si manifestava nello spettro.

Ma dopo queste cure una spettrografia. fatta a due mm. circa di pressione, mostrava, insieme con le bande  $C+H$ , ancora brillantissime le righe dell'idrogeno. A pressioni più elevate queste righe scomparivano quasi del tutto, come nelle esperienze fatte con aria umida.

È molto probabile che le piccole quantità d'idrogeno occorrenti per la reazione spettrale, provengano dalla decomposizione di tracce di idrocarburi contenute dagli elettrodi, e lasciatevi indietro dal processo di fabbricazione.

Nelle condizioni ordinarie dell'arco questi composti non emettono, probabilmente, per l'inettitudine da parte di questa forma di scarica di portarli all'emissione; a pressioni più basse, essi troverebbero nella scarica condizioni più favorevoli e si manifesterebbero tanto con le bande  $C+H$ , che con le righe dell'idrogeno.

È molto interessante il fatto, che bastano piccoli mutamenti di pressione nell'ambiente in cui l'arco accende, mutamenti che producono in questo, effetti inafferrabili dal punto di vista elettrico, perchè si passi da uno stato di cose in cui l'emissione delle bande  $C+H$ , o delle righe dell'idrogeno, ha luogo in tutta la sua pienezza, ad un altro in cui l'emissione più non avviene.

Esso ci porta a pensare che l'arco alla pressione di due cm. circa non è lo stesso che alla pressione di 1 cm., e questo non è lo stesso che alla pressione di 5 mm.; lo spettroscopio infatti ci avverte che mentre nel primo mancano le condizioni necessarie per la emissione del centro delle bande  $C+H$  e delle righe dell'idrogeno, nel secondo sono già raggiunte quelle che occorrono per l'emissione di quel centro ma non ancora quelle che bisognano per l'altro e solo nel terzo anche queste ultime vengono raggiunte.

Dal punto di vista elettrico, invece nulla o quasi ci può fare avvertiti di una modificazione avvenuta.

E non è possibile imputare le differenze spettrali a variazioni della composizione dell'ambiente in cui l'arco si trova, cioè ascrivere p. es. l'assenza, o quasi, delle righe dello idrogeno, ad assenza di questo corpo, per mancata dissociazione degli idrocarburi, da cui proviene. La seguente esperienza ci toglie ogni dubbio in proposito:

Nella campana che racchiudeva la lampada ho introdotto un pezzetto di fosforo acceso, e dopo aver eliminato così l'ossigeno, ho fatto penetrare dell'idrogeno fino a ristabilire la pressione atmosferica, poi ho acceso l'arco, dopo aver ridotta la pressione complessiva a circa mezza atmosfera <sup>(1)</sup>.

Lo spettro ottenuto in queste condizioni mostrò debolissime le bande  $C+H$ , e non mostrò quasi traccia delle righe dell'idrogeno.

(<sup>1</sup>) Questa parziale rarefazione era necessaria per rendere ben stabile l'arco.



Ma se si abbassava la pressione dell'atmosfera che avviluppava l'arco, senza mutarne la composizione, lo spettro di questo corpo si ripresentava brillantissimo; e questa volta ad una pressione alquanto più grande di quella, che, per la comparsa delle medesime righe, occorreva nelle esperienze fatte con aria.

Ciò appare naturale se si pensa che l'arco in seno all'idrogeno ha proprietà diverse che quello nell'aria, come una caratteristica più ripida, differenze di potenziali più grandi, e, come si può direttamente accertare, una maggiore facilità a cambiare di regime.

In conclusione i risultati esposti porterebbero ad affermare l'esistenza di più regimi di arco, non tutti nettamente distinguibili mediante l'esame elettrico, ma perfettamente caratterizzabili dal punto di vista spettrale. Esse illustrano, ancora una volta, la squisitezza del metodo spettroscopico come mezzo d'indagine, specialmente in questo difficile campo dello studio di tutta la serie (probabilmente lunga) di differenti stati per cui passa il complesso fenomeno della scarica elettrica in seno ai gas.

*Fisica terrestre. — Il terremoto del 24 gennaio 1912 nelle Isole Jonie e sua velocità di propagazione.* Nota di G. AGAMENNONE, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

In una Nota preliminare <sup>(1)</sup> mi affrettai a comunicare le osservazioni eseguite a Rocca di Papa ed in altri pochi Osservatori italiani ed esteri, relative ad un violento terremoto, il cui epicentro doveva trovarsi vicinissimo all'isola di Zante; e non mancai dal ricordare i memorandi fenomeni sismici che si svolsero in quest'isola nel 1893, e dall'espore il risultato di un tentativo di calcolo per la velocità delle onde sismiche. Senonchè, dopo pochi giorni, dovetti convincermi che questa volta non aveva agito lo stesso focolare sismico del 1893, bensì altro situato dalla parte opposta dell'Isola; e siccome nel frattempo ho potuto conoscere i dati orari di molti altri osservatori, così ora mi propongo di dare un'idea più concreta del recente terremoto e della sua velocità di propagazione.

Da notizie inviatemi cortesemente dal signor Ed. G. Bonavia <sup>(2)</sup>, capo dell'Ufficio telegrafico di Zante, dipendente dalla *Eastern Telegraph Com-*

<sup>(1)</sup> G. Agamennone, *Sul violento terremoto a Zante nel pomeriggio del 24 gennaio 1912* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, seduta del 18 febbraio 1912).

Questa Nota era stata presentata, insieme ad altra, nella seduta del 4 febbraio; ma la pubblicazione venne rimandata al 18 febbraio.

<sup>(2)</sup> Il signor Bonavia, degno successore del compianto G. W. Forster che si occupò del periodo sismico di Zante del 1893, ha inviato all'Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica di Roma una breve Memoria che riassume e discute i fenomeni svoltisi nel recente periodo sismico e sarà tra poco pubblicata nel Bollettino della Società Sismologica italiana.

*pany*, risulta che l'epicentro s'è trovato tra l'isola di Zante e quella di Cefalonia, e probabilmente più vicino a quest'ultima, a giudicare dalle maggiori rovine prodotte nella parte SE di Cefalonia in confronto di quelle nella parte settentrionale ed orientale dell'isola di Zante e nella stessa sua città principale <sup>(1)</sup>. I danni cagionati dalla recente catastrofe ammontano ad ingenti somme, ma fortunatamente non s'ebbe a lamentare alcuna vittima nell'isola di Zante; soltanto a Cefalonia vi fu la perdita di 9 vite umane, delle quali 8 nelle prime due scosse.

La grande commozione sismica del 24 gennaio fu sentita verso nord fino a Corfù e sulla costa prospiciente dell'Albania, e verso ovest fino a Patrasso. La medesima non fu preannunziata da alcuna scossa premonitrice e fu seguita, fin verso la fine d'aprile, da un'ottantina di repliche tra forti e più o meno leggere <sup>(2)</sup>.

Possiamo dunque concludere, anzitutto, che si tratta d'una catastrofe ben minore di quelle avutesi nel 1893, come appunto io avevo già preveduto nella mia Nota preliminare, e poi che l'epicentro anzichè cadere alquanto a sud dell'isola di Zante, come dapprima s'era ritenuto in seguito alle prime affrettate notizie dei giornali politici, deve esser collocato tra quest'isola e quella vicina di Cefalonia. Anzi, stando ad informazioni che debbo alla cortesia dell'Osservatorio di Atene, l'epicentro si troverebbe presso la costa SE di Cefalonia, ad una distanza approssimativa di 5 km. Per il calcolo sulla velocità di propagazione, io riterrò che il medesimo cada a mezza via tra l'estremità nord dell'isola di Zante e quella SE di Cefalonia; le sue coordinate geografiche sono all'incirca:

$$\varphi = 38^{\circ} 0' N \quad , \quad \lambda = 20^{\circ} 45' \frac{1}{2} E \text{ da Gr.}$$

Disgraziatamente non è stato possibile conoscere l'ora esatta in cui la scossa del 24 gennaio ebbe luogo a Zante <sup>(3)</sup> o in altra località della Grecia, tranne Atene, in cui la scossa fu registrata da un sismografo a pendoli orizzontali con massa di kg. 135.

<sup>(1)</sup> La città di Zante avrebbe dovuto essere risparmiata, per trovarsi a sufficiente distanza dal presunto epicentro: ma ciò non avvenne per due ragioni: anzitutto perchè il sottosuolo manca di stabilità, per essere costituito di terra di riporto; in secondo luogo perchè gli edifici erano rimasti assai danneggiati dai precedenti terremoti, specie quelli del 1893, e disgraziatamente non erano state prese in considerazione le norme edilizie allora suggerite dal chiarissimo prof. A. Issel.

<sup>(2)</sup> La scossa fortissima della sera del 25 gennaio fu registrata a Rocca di Papa col principio a 19<sup>h</sup> 54<sup>m</sup> 37<sup>s</sup> (t. m. Gr.), e l'altra forte del pomeriggio del 26 gennaio cominciò a perturbare gli strumenti dello stesso Osservatorio a 15<sup>h</sup> 28<sup>m</sup> 47<sup>s</sup>.

<sup>(3)</sup> Esiste un sismografo in questa città, ma da molto tempo non più in azione. Il signor Bonavia comunicò al nostro Ufficio Centr. di Met. e Geod., che l'orologio a pendolo dell'Ufficio telegrafico di Zante si arrestò a 17<sup>h</sup> 57<sup>m</sup> (t. m. Atene) cioè a 16<sup>h</sup> 22<sup>m</sup> 7<sup>s</sup> c. (t. m. Gr.); ma non si può garantire se l'orologio fosse ben regolato, poichè non sempre viene controllato con l'ora di Atene, con la quale città si è in diretta comunicazione telegrafica.

Anche il sismografo di *Eghion* non potè funzionare; e così per la Grecia, a quanto ci ha scritto l'egregio Direttore dell'Osservatorio di Atene, non è possibile avere altra ora precisa all'infuori di quella della Capitale.

TABELLA

| Distanza<br>dal-<br>l'epicentro | Località        | Ora                   |           | $\Delta$<br>(o. — c.)               | Osservazioni                                  |
|---------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------|-------------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                 |                 | osservata             | calcolata |                                     |                                               |
| Km.                             |                 | h m s                 | h m s     |                                     |                                               |
| 260                             | Atene . . .     | 16 23 27              | 16 23 46  | — 19 <sup>s</sup>                   |                                               |
| 420                             | Mileto . . .    | " 24 16               | " 24 7    | + 9                                 |                                               |
| 500                             | Catania . . .   | " 24 13               | " 24 17   | — 4                                 | $P_{NW}=16^h24^m13^s$ ; $P_{NE}=16^h24^m15^s$ |
| 530                             | Mineo . . .     | ( <sup>n</sup> 20 48) | " 24 21   | (— 3 <sup>m</sup> 33 <sup>s</sup> ) |                                               |
| 570                             | Sofia . . . .   | " 24 31               | " 24 26   | + 5                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 660                             | Ischia . . . .  | " 24 48               | " 24 38   | + 10                                |                                               |
| 680                             | Sarajevo. . .   | " 24 38               | " 24 41   | — 3                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 810                             | Rocca di Papa.  | " 24 58               | " 24 57   | + 1                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 830                             | Roma (U.C.M.)   | " 25 5                | " 25 0    | + 5                                 |                                               |
| 950                             | Pola . . . .    | " 25 17               | " 25 16   | + 1                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 950                             | Agram . . . .   | " 25 18               | " 25 16   | + 2                                 |                                               |
| 960                             | Kalocsa . . .   | " 25 19               | " 25 17   | + 2                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 990                             | Siena (Univ.) . | ( <sup>n</sup> 26 40) | " 25 21   | + (1 <sup>m</sup> 19 <sup>s</sup> ) |                                               |
| 1020                            | Firenze (Xim.). | " 25 25               | " 25 25   | 0                                   |                                               |
| 1030                            | Trieste . . .   | " 25 25               | " 25 26   | — 1                                 | Principio indeciso (eP)                       |
| 1040                            | Lubiana . . .   | " 25 24               | " 25 27   | — 3                                 |                                               |
| 1090                            | Carloforte . .  | " 25 34               | " 25 34   | 0                                   |                                               |
| 1100                            | Graz . . . .    | " 25 35               | " 25 35   | 0                                   |                                               |
| 1110                            | Padova . . . .  | " 25 36               | " 25 36   | 0                                   |                                               |
| 1190                            | Vienna . . . .  | " 25 48               | " 25 47   | + 1                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 1330                            | Moncalieri . .  | " 26 9                | " 26 5    | + 4                                 |                                               |
| 1340                            | Lemberg. . . .  | " 26 10               | " 26 6    | + 4                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 1480                            | Breslavia . . . | " 26 22               | " 26 25   | — 3                                 | $eP=16^h27^m22^s$ ; $iP=16^h27^m24^s$         |
| 1580                            | Strasburgo . .  | ( <sup>n</sup> 27 35) | " 26 38   | + (57)                              | Principio ben deciso (iP)                     |
| 1590                            | Heidelberg . .  | " 26 36               | " 26 39   | — 3                                 | Principio ben deciso (iP)                     |
| 1630                            | Jugenheim . .   | " 26 40               | " 26 44   | — 4                                 |                                               |
| 1730                            | Gottinga. . . . | " 26 54               | " 26 57   | — 3                                 | $eP=16^h27^m54^s$ ; $iP=16^h27^m0^s$          |
| 1820                            | Aachen . . . .  | " 27 7                | " 27 9    | — 2                                 | $eP=16^h27^m7^s$ ; $iP=16^h27^m10^s$          |
| 1920                            | Amburgo . . .   | " 27 18               | " 27 22   | — 4                                 | Principio ben deciso (iP)                     |



Nella precedente tabella sono riuniti, nella 3<sup>a</sup> colonna, i dati orari osservati nelle varie località, i quali fino ad oggi sono pervenuti a mia conoscenza e tutti espressi in t. m. Gr. I medesimi si riferiscono all'inizio della perturbazione provocata negli strumenti sismici e si possono ritenere, *a priori*, tutti quasi dello stesso peso. Sono state racchiuse tra parentesi le ore di *Mineo*, *Siena* e *Strasburgo*, come quelle che sono troppo anomale per essere prese in considerazione <sup>(1)</sup>.

Mi propongo ora di utilizzare i 26 dati orari sopra riportati, per calcolare tanto l'ora corrispondente all'epicentro, quanto la velocità delle onde sismiche nell'ipotesi che le medesime siansi propagate alla superficie terrestre con velocità costante in ogni direzione. Ma per risparmiare il grande lavoro che risulterebbe, col metodo de' *minimi quadrati*, dal prendere in considerazione ben 26 equazioni di condizione, ho creduto di ripartire le 26 località in sei gruppi nel modo che è indicato nella tabella stessa. Il gruppo I è costituito dalla sola Atene, distante km. 260 dell'epicentro; il II da 5 località, la cui distanza varia da 420 a 680 km.; il III da 5 altre distanti da 810 a 960 km.; il IV da 7 osservatori le cui distanze variano da 1020 a 1190 km.; il V da sole 4 località con distanze da 1330 a 1590 km.; il VI pure da 4 località, la cui distanza è variabile da 1630 a 1920 km. Poi ho trattato questi sei gruppi nel modo già tenuto in altro mio precedente lavoro, al quale senz'altro rinvio <sup>(2)</sup>. Dalle sei equazioni di condizione vengon fuori i seguenti valori:

ora all'epicentro . . . 16<sup>h</sup> 23<sup>m</sup> 12<sup>s</sup>  
velocità . . . . . km. 7,68 c. al secondo.

In base a queste cifre ho calcolato le ore che si sarebbero dovute ottenere nei vari osservatori; le medesime si trovano riportate nella 4<sup>a</sup> colonna della precedente tabella. Un colpo d'occhio alla 5<sup>a</sup> colonna, che dà le differenze tra le ore osservate e quelle calcolate, persuade immediatamente della necessità dell'esclusione già avvenuta dei dati di *Mineo*, *Siena* e *Strasburgo*. Le altre differenze risultano generalmente assai piccole e perfino nulle; tra le medesime le meno insignificanti sono quelle di Atene (— 19<sup>s</sup>), di Mileto (+ 9<sup>s</sup>) e d'Ischia (+ 10<sup>s</sup>) e richiedono alcune considerazioni.

<sup>(1)</sup> Per l'ora di *Mineo* già dissi nella mia precedente Nota. L'ora di *Siena* si riferisce forse alla 2<sup>a</sup> fase dei tremiti preliminari, e ciò è assai probabile se si consideri la poca potenzialità di quel microsismografo « Vicentini » con massa pendolare di soli Kg. 50. Nell'ora di *Strasburgo* si è commesso probabilmente l'errore d'un intero minuto in più, nell'enumerazione dei minuti sul sismogramma.

<sup>(2)</sup> G. Agamennone, *Sulla velocità di propagazione del terremoto Emiliano del 4 marzo 1898* (Boll. della Soc. Sism. Ital., vol. VI, pag. 43).

Tutte le altre oscillano tra  $-4^s$  e  $+5^s$  e sono spiegabilissime anzi tutto se si rifletta a qualche, sia pure piccola, incertezza nel tempo campione o nell'andamento degli orologi, destinati a segnare il tempo sulle zone di carta, poi si abbia presente la difficoltà nel precisare il vero inizio della perturbazione sismica, specialmente su tracciati non perfettamente tranquilli, e nel rilevare l'ora esatta sui sismogrammi in ispecie quando le zone sono dotate d'insufficiente velocità o il loro scorrimento non è ben regolare, e infine si consideri la dannosa influenza d'una imperfetta conoscenza della cosiddetta *parallasse*, allorchè se ne debba tener conto, e forse per alcuni osservatori anche la poca potenzialità o sensibilità dei sismografi.

Si potrebbe a tutta prima credere che le sensibili differenze per Atene, Mileto ed Ischia fossero venute fuori in seguito all'ipotesi fatta della velocità costante; ma come spiegare allora che l'anomalia per Atene è proprio in senso inverso a quelle di Mileto ed Ischia, pure abbastanza vicine allo epicentro? Ad ogni modo, l'ora di Mileto è in evidente contrasto con quella di Catania, poichè ritarda di  $3^s$  nonostante la minor distanza di km. 80 per rispetto all'epicentro. Vi sono quindi serie ragioni per sospettare che le ore anormali in questione siano da imputarsi a qualcuna delle cause, sopra accennate, piuttosto che all'insufficienza dell'ipotesi da noi ammessa sulla propagazione delle onde sismiche.

Tra le località del gruppo III spicca la differenza di  $+5^s$  per Roma; ma per le ragioni già da me esposte l'altra volta, l'ora di Roma deve ritenersi effettivamente troppo alta in confronto di quella esatissima della vicina Rocca di Papa. Per ben 4 sulle 7 località del gruppo IV, le ore calcolate coincidono perfettamente con quelle osservate; per le tre rimanenti, le differenze variano soltanto da  $+1^s$  a  $-3^s$ . Per le 4 località del gruppo V, le differenze sono pure lievissime, e precisamente 2 positive e 2 negative. Anche per il gruppo VI le differenze sono della stessa entità, ma si fanno rimarcare per essere tutte negative e, trattandosi appunto dei 4 osservatori più distanti, lasciano sospettare che siasi fatta sentire l'influenza delle distanze misurate sul circolo massimo anzichè lungo la corda; ma se si rifletta che le differenze di lunghezza tra gli archi e le corde non possono variare che da 7 a 10 km. per le 4 località le più lontane, si rimane convinti che questa causa d'errore non avrebbe potuto contribuire che per  $1^s$  o  $1^s \frac{1}{2}$  al più.

In seguito a queste riflessioni, mi pare lecito poter concludere, come da molti e molti anni vado facendo in altri lavori consimili, che la velocità si possa ritenere costante, almeno fino alla massima distanza da noi qui considerata, e che se realmente la curva della velocità (*odografo*) non è esattamente una linea retta, assai poco se ne deve discostare, e ciò in evidente contraddizione con i risultati a cui altri sono pervenuti non solo nel passato, ma anche negli ultimi anni. Quando saranno conosciuti i dati

orari di molti altri osservatori, e soprattutto distanti oltre i 2000 km., sarà interessante ripetere il calcolo della velocità <sup>(1)</sup>.

La cifra ora ottenuta di circa km. 7,7 al secondo è veramente di poco inferiore alla velocità di circa km.  $8\frac{1}{2}$  trovata nella mia Nota preliminare. La differenza è in parte imputabile all'inesatta posizione dell'epicentro, allora presa in considerazione, ciò che produsse l'effetto di accrescere da 10 a 30 km. le varie distanze, ma più di tutto è dovuta all'ora di Mileto la quale per essere probabilmente troppo alta, come sopra s'è visto, ha potuto influire in modo sensibile sul risultato, tenuto conto del numero ristrettissimo delle osservazioni di cui allora si potè disporre. Ad ogni modo, l'attuale velocità è sempre più che doppia di quella (km.  $3\frac{1}{2}$ ) che venne fuori per le scosse più violente del 1893 e rimando, per la spiegazione del fatto, a quanto ho già esposto nella mia precedente Nota.

Qui mi preme di porre in evidenza, relativamente all'Osservatorio di Catania, che questa volta la sua ora si accorda benissimo con le migliori ottenute negli altri osservatori italiani ed esteri, e sta a provare che le onde sismiche, generate presso l'isola di Zante, hanno impiegato effettivamente poco più di un minuto per propagarsi fino alla costa Sicula, percorrendo la distanza di circa 500 km. colla velocità di quasi 8 km. al secondo. Ben altrimenti era risultato per le scosse di Zante del 1893, poichè l'intervallo era stato in media di m.  $6\frac{1}{4}$  per Catania, ciò che faceva concludere ad una velocità di neppure km.  $1\frac{1}{2}$  al secondo, tanto che il chiarissimo prof. Riccò, per spiegare la forte anomalia in confronto di altri osservatori, non aveva esitato ad ammettere che i terremoti di Zante si fossero allora propagati a Catania per mezzo delle acque del Mar Jonio e che le vibrazioni attraverso la parte solida della crosta terrestre fossero state impedita da qualche frattura sulla costa orientale della Sicilia <sup>(2)</sup>.

Io non mancai allora dall'espore le varie ragioni che militavano contro tali ipotesi <sup>(3)</sup>; e che io fossi nel vero è adesso provato luminosamente dal risultato ottenuto col recente terremoto. Tutto ciò mostra la giustezza delle mie idee, allorchè io mi esprimeva così fin dal 1894 nella Nota testè indicata: « . . . . man mano che nei recenti terremoti vediamo perfezionati gli « strumenti ed i metodi per la determinazione delle ore, troviamo sempre

<sup>(1)</sup> Stando al giornale inglese *Nature*, il terremoto perturbò pure gli strumenti sismici di *Eskdale* nel Dumfriesshire (Scozia), alla distanza di ben 2630 Km. dall'epicentro; ma l'ora precisa non viene riportata.

<sup>(2)</sup> A. Riccò, *Velocità di propagazione delle principali scosse del terremoto di Zante a Catania* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, seduta del 4 marzo 1894).

<sup>(3)</sup> G. Agamennone, *Alcune considerazioni sulla velocità di propagazione delle principali scosse di Zante nel 1893* (Rend. della R. Accad. dei Lincei, seduta del 15 aprile 1894).

« minore la divergenza tra le medesime; ciò fa intravedere la possibilità  
« che alcune notevoli discrepanze, ancora oggi osservate, nei valori della ve-  
« locità, siano forse da imputarsi più alla poca precisione degli stessi dati  
« del tempo che a vere e forti irregolarità nella propagazione delle scosse ».  
E credo di non sbagliarmi ancora mantenendo lo stesso punto di vista a proposito delle divergenze, sebbene molto ridotte, che ancor oggi sussistono.

Da ultimo è da notare che, anche escludendo l'ora di Atene, come quella che apparisce la più anomala, e ripetendo il calcolo sulle 5 equazioni di condizione, relative ai soli ultimi 5 gruppi sopra considerati, si giunge quasi ad un valore identico per la velocità, ciò che del resto era da prevedersi, dato il numero rilevante delle rimanenti osservazioni.

Quando poi, supposta affatto inappuntabile l'ora d'Atene, la si volesse senz'altro confrontare con i dati orari medi relativi agli ultimi cinque gruppi, si otterrebbero velocità superficiali gradatamente e notevolmente crescenti, e cioè da Km. 4,94 (Atene - II gruppo) a Km. 7,14 (Atene - VI gruppo). Ciò contrasta non solo con le tenui discordanze che possono risultare, per il valore della velocità, dal confronto dei vari gruppi tra di loro, ma anche col fatto che la cifra di neppure 5 Km., ottenuta dalla combinazione di Atene col gruppo II, resta bene al di sotto di quella dai 6 agli 8 Km. che io stesso ottenni recentemente (terremoto Laziale del 10 aprile 1911) per distanze ben minori e potendo disporre di un'ora sicurissima, determinata quasi proprio all'epicentro.

**Meteorologia.** — *Andamento diurno della temperatura a Tripoli.* Nota di FILIPPO EREDIA, presentata dal Socio E. MILLOSEVICH.

**Geologia.** — *Gli inclusi nella lava etnea di Rocca S. Paolo presso Paternò.* Nota del dott. S. DI FRANCO, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.



Chimica. — *Azione degli alcoolati sodici sugli eteri carbopirrolici* <sup>(1)</sup>. Nota di U. COLACICCHI e C. BERTONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In un lavoro precedente uno di noi (Colacicchi) <sup>(2)</sup> facendo agire l'etilato sodico sul trimetilacetilpirrolo e la corrispondente chetazina, ha ottenuto il fillopirrolo o trimetiletilpirrolo. Dai lavori di Knorr <sup>(3)</sup> e di Fischer <sup>(4)</sup> risultava fino allora che l'etilato sodico operasse la riduzione del residuo idrazinico o chetazinico trasformandolo in  $C_2H_5$ ; la sintesi del fillopirrolo a mezzo dell'acetiltrimetilpirrolo ha dimostrato invece che l'etilato sodico provoca la eliminazione del gruppo acetilico o rispettivamente chetazinico, ed agisce di poi come nel caso in cui vi siano posti liberi nel nucleo pirrolico. Plancher e Zambonini <sup>(5)</sup> facendo agire il metilato sodico sul trimetilacetilpirrolo ottennero il tetrametilpirrolo e vennero a meglio dimostrare che le cose, in questi casi, andavano così.

Questi fatti facevano prevedere che gli alcoolati avrebbero avuto un analogo comportamento verso gli eteri carbopirrolici, che si sarebbe avuta cioè anche in questi ultimi la eliminazione dei gruppi carbossietilici e poi la solita sostituzione del radicale corrispondente all'alcool impiegato.

Per invito e d'accordo col prof. Plancher, il quale ci ha fornito una parte dei prodotti di partenza da lui preparati e posseduti abbiamo intrapreso queste reazioni.

L'esperienza ci ha dimostrato infatti che questo avviene, e noi abbiamo ottenuto sia dall'etere di Korschun <sup>(6)</sup> o 2-3-5-trimetil-4-pirrolocarbonico, sia da quello di Knorr <sup>(7)</sup> o 2-4-dimetil-3-5-pirroldicarbonico, rispettivamente

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 489 (1912).

<sup>(3)</sup> Ber. 44, 2758 (1911).

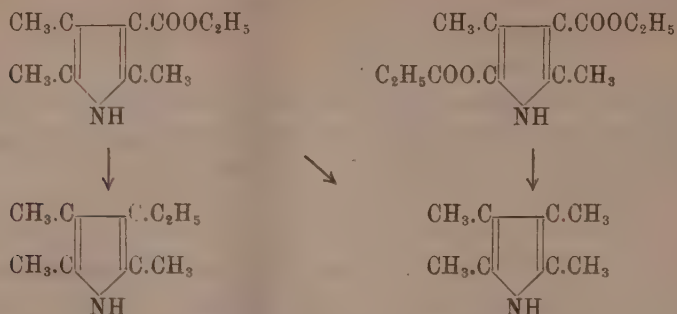
<sup>(4)</sup> H. Fischer und Bartholomäus, Ber. 44, 3316, e Zeitschrift für Physiologische chemie, 77, 185, 201; anzichè Harchiv für Hygien, 77, come per errore di interpretazione delle abbreviazioni H. era detto nell'altra Nota (Vedi F e B, Berichte 45, 466).

<sup>(5)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XXI, seduta 5 maggio.

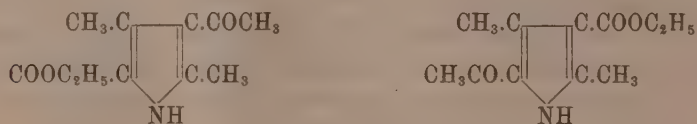
<sup>(6)</sup> Rend. Acc. Lincei, vol. XIV, ser. 5<sup>a</sup>, 1° sem., pag. 392.

<sup>(7)</sup> Ann. d. chem., 256, 318.

per azione del metilato e etilato sodico, il tetrametilpirrolo ed il fillopirrolo.



I gruppi carbossietilici vengono eliminati con maggiore difficoltà degli acetili, cosicchè, per quelli occorre prolungare un po' più il riscaldamento perchè la sostituzione abbia luogo completamente. Noi cercheremo di utilizzare questo fatto, per la preparazione dei pirroli parzialmente sostituiti come l'emopirrolo, il fonopirrolo ecc., ed abbiamo a questo scopo iniziate le nostre ricerche partendo dai due eteri dimetilacetilpirrolocarbonici isomeri di Zannetti <sup>(1)</sup>



Inoltre, è nostra intenzione di estendere questa reazione anche ai C- benzoiderivati del pirrolo, poichè il gruppo benzoilico dovrebbe presentare una maggiore resistenza dell'acetile, ad essere eliminato e dar luogo per questo, con più facilità alla formazione di prodotti parzialmente alchilati.

Nelle esperienze preliminari, che verremo notando, noi abbiamo avuto di mira essenzialmente la separazione dei prodotti principali della reazione, tetrametilpirrolo e fillopirrolo, benchè avessimo accertato che insieme a questi si formano in piccola quantità anche altri prodotti che possono venire convenientemente separati per mezzo del fosfato monosodico o dell'ossalato acido di potassa. Noi ritorneremo però in questo argomento e daremo in seguito maggiori particolari.

*Tetrametilpirrolo dall'etere 2-4-5-trimetil-3-pirrolocarbonico.*

Grammi 4 di etere di Korschun vennero chiusi in un tubo con 4 gr. di sodio sciolti in 40 gr. di alcool metilico secco e riscaldati per circa 30 ore

<sup>(1)</sup> Gazz. Chim. it., vol. 24, pp. 546-554 (1894).

alla temperatura di 200-225°. All'apertura, il tubo in cui dominava una forte pressione, lasciò sfuggire dei gas brucianti con fiamma luminosa, e di odore particolare di idrocarburi non saturi. La massa semisolida, poco colorata in giallo, contenuta nel tubo, venne diluita con acqua e in tal modo si separò una certa quantità di una poltiglia di minutissimi cristalli aghi-formi giallastri e colorantisi rapidamente all'aria. Vennero separati filtrando su carta da filtro e poi cristallizzati dall'etere di petrolio leggero. Da questo solvente il tetrametilpirrolo si separa per raffreddamento in bei cristalli aciculari splendenti, o in scagliette, e fonde dopo ripetute cristallizzazioni a 110-111°.

Per l'analisi venne tenuto nel vuoto su anidride fosforica per qualche ora

| Calcolato per $C_8H_{10}N$ |       | Trovato |
|----------------------------|-------|---------|
| N %                        | 11,89 | 11,64   |

Possiede odore fecale, si altera rapidamente all'aria specialmente se umida, trasformandosi in una resina bruna. Non dà allo stato di purezza come già avevano constatato Plancher e Zambonini la reazione del fuscello d'abete e neppure quella di Ehrlich colla dimetilamminobenzaldeide. Abbiamo potuto accertare anche noi che il tetrametilpirrolo dà in soluzione eterea un picrato difficilmente purificabile; in ogni modo noi non abbiamo voluto addentrarci molto nello studio di questo derivato poichè sappiamo che stanno attualmente completandolo gli autori suddetti.

*Tetrametilpirrolo dall'etere (2-4)dimetil(3-5)pirroldicarbonico.*

Grammi 4 di etere di Knorr chiusi in tubo con 4 gr. di sodio sciolto in 40 gr. di alcool metilico secco vengono riscaldati per 36 ore circa alla temperatura di 215-225°. I gas che si svolgono all'apertura del tubo hanno il solido odore particolare e bruciano con fiamma luminosa. Il prodotto della reazione è costituito da una massa semisolida intensamente colorata in bruno. Venne ripresa con acqua, poi estratta con etere. La soluzione eterea fu lavata alcune volte con acqua e poi sbattuta in imbuto a rubinetto con una soluzione di ossalato acido di potassa fino a che questa asportava sostanze colorate. L'estratto etereo dopo tale trattamento si schiarì di molto, benchè rimanesse però ancora alquanto colorato. Venne seccato con solfato sodico deacquificato e poscia concentrato, distillando la maggior parte dell'etere a bagnomaria. Le ultime tracce di etere vennero allontanate con una corrente di azoto secco e in tal modo si ottenne un residuo cristallino che venne filtrato alla pompa e lavato con poco etere di petrolio leggero raffreddato. Il prodotto così ottenuto, è abbastanza pulito ed appena colorato in giallastro. Cristallizzato una volta dall'etere di petrolio diventa bianchissimo e fonde a 110°.

Per l'analisi fu tenuto 2 ore nel vuoto su anidride fosforica

| Calcolato per $C_8H_{12}N$ |       | Trovato |
|----------------------------|-------|---------|
| N %                        | 11,39 | 11,52   |

Presenta i medesimi caratteri e si mostra identico col prodotto precedentemente descritto.

*Fillopirrolo dall'etere (2-4-5)-trimetilpirrol-3-carbonico.*

Grammi 2 di etere di Korschun vennero chiusi in un tubo con 20 gr. di alcool etilico secco in cui erano sciolti 2 gr. di sodio, e riscaldati per circa 20 ore a 215-230°. All'apertura del tubo si notano i medesimi fatti accertati nei casi precedenti. La massa cristallina bianca costituente il prodotto della reazione, viene diluita con acqua e lo strato oleoso che si separa, dopo estratto con etere, distillato in corrente di vapor d'acqua. Il fillopirrolo passa allo stato oleoso e cristallizza subito per lieve raffreddamento. Separato dal liquido per filtrazione e spremuto su carta da filtro è incolore e fonde senza ulteriore purificazione a 66-67°. Tenuto nel vuoto un'ora su anidride fosforica ha dato all'analisi il seguente risultato:

| Calcolato per $C_8H_{12}N$ |       | Trovato |
|----------------------------|-------|---------|
| N %                        | 10,22 | 10,48   |

Il rendimento in fillopirrolo dall'etere di Korschum è più elevato che con l'acetilderivato e si formano meno prodotti secondari; il tetrametilpirrolo invece si ottiene nel modo migliore dall'acetiltrimetilpirrolo.

Chimica. — *Sul peso molecolare del selenio in soluzione.*  
Nota di F. OLIVARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

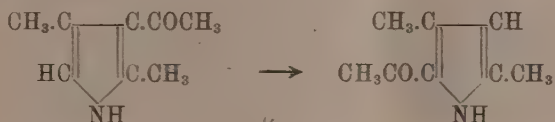
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.



Chimica. — *Sopra una nuova trasposizione pirogenica nel gruppo del pirrolo, e sulla relativa stabilità al calore dei derivati isomeri.* Nota di U. COLACICCHI <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Nel corso dei miei lavori sopra la scissione pirogenica di alcuni corpi della serie del dipirrilmetano <sup>(2)</sup> ho avuto campo di osservare una trasposizione assai interessante, perchè differisce da tutte quelle finora riscontrate nel gruppo del pirrolo. pel fatto che riguarda uno spostamento di radicale da un atomo di carbonio ad un altro nel nucleo, mentre le altre si riferiscono tutte a spostamenti di radicali dell'azoto al carbonio.

Scomponendo col calore il derivato che si forma dalla paraldeide col 2-4. dimetil-3-acetilpirrolo ho ottenuto insieme ad altri prodotti il 2-4. dimetil-5-acetilpirrolo, formatosi probabilmente in seguito a trasposizione del primitivo acetilderivato che si rigenera nel momento in cui avviene la rottura del legame etilidenico.



Ma il fatto che nessuno fra quelli che si occuparono fin'ora di questo argomento, aveva osservato trasposizioni di radicali analoghe a quella da me accennata, poteva far supporre che nel caso succitato essa potesse essere dovuta a una causa particolare; per esempio la presenza del legame etilidenico, da cui sono uniti i due nuclei pirrolici, avrebbe potuto conferire una maggiore mobilità ad alcuni gruppi sostituenti ed essere perciò questo la causa della trasposizione.

Per indagare se il fatto da me accertato doveva proprio attribuirsi a questa speciale condizione ho scaldato in tubo chiuso a 300° circa il 2-4 dimetil-3-acetilpirrolo, ed ho osservato che si trasforma quantitativamente nell'isomero coll'acetile in  $\alpha$ .

Grammi 5 di dimetil-3-acetilpirrolo <sup>(3)</sup> puro fondente a 139° vennero riscaldati, in tubo chiuso, alla temperatura di 300° gradi circa per un ora. Il contenuto del tubo che per raffreddamento si presenta come una massa

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma, diretto da G. Plancher.

<sup>(2)</sup> Questi Rend. vol. XXI, serie 5ª; 1° sem., pag. 410.

<sup>(3)</sup> Zanetti. Gazz. chim. Ital. Vol. 24-I pag. 549 (1894).

cristallina nerastra, mista a piccole quantità di carbone, viene sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua fino a che il distillato passa incolore. Estraeendo con etere fino ad esaurimento ed eliminando quindi il solvente si ottiene un residuo cristallino costituito da aghetti gialli solubilissimi in alcool, abbastanza solubili in acqua e in ligroino bollenti; quasi insolubili a freddo in questi solventi.

Purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool diluito o dal ligroino si ottiene in aghi o prismetti mescolati fondenti a 122°.

All'analisi ha dimostrato di avere la composizione  $C_8H_{11}NO$ .

| Calcolato per | $C_8H_{11}NO$ | Trovato |
|---------------|---------------|---------|
| C %           | 70,06         | 69,89   |
| H             | 8,03          | 8,10    |
| N             | 10,22         | 10,42   |

Questo prodotto sia per l'aspetto, punto di fusione, volatilità al vapore d'acqua, si mostra identico col dimetil-5-acetilpirrolo di Magnanini <sup>(2)</sup> e Zanetti <sup>(1)</sup>. Fondendo il miscuglio dei due prodotti non si ha alcuna depressione.

Possiede deboli proprietà basiche poste in evidenza dal comportamento della sua soluzione cloridrica coi reattivi generali degli alcaloidi; da un sale argenteo sotto forma di un precipitato bianco che è però poco stabile e si riduce prontamente diventando nero. Dà pure un picrato in bellissime pagliette rosso arancio, abbastanza stabile che fonde a 126°, mentre il picrato del dimetil-3-acetil pirrolo cristallizza in prismetti fusibili con decomposizione a 144° circa.

Il fatto dunque che la trasposizione da me per la prima volta osservata non sia dovuta a nessun'altra speciale condizione se non a quella di un opportuno innalzamento di temperatura, fa prevedere che possa verificarsi anche per altri derivati, e cercherò perciò di generizzarla.

Inoltre mi pare che essa serva bene a dimostrare la maggiore stabilità al calore degli  $\alpha$ -acilderivati del pirrolo in confronto dei  $\beta$ , ed  $-n$ , derivati. Se una semplice osservazione dei fatti fin ad ora accertati, e riguardanti sempre spostamenti di radicali da  $-n$  ad  $-\alpha$ , e mai da  $n$  a  $\beta$ , ammenochè ambedue i posti  $\alpha$  non fossero già sostituiti, portava alla facile conclusione che gli  $\alpha$ -derivati dovessero rappresentare la forma più stabile al calore fra le tre possibili isomere; e se a conclusione analoga portava anche il comportamento delle anidridi, degli acieloruri, e degli ioduri alchilici verso il pirrolo, mediante i quali si formano sempre gli  $\alpha$ -derivati in prevalenza degli  $n$ -, e mai prodotti di sostituzione in  $\beta$ , mancava però la conferma sperimentale di questa ipotesi. Ciò che io ho accertato viene appunto a colmare tale lacuna.

<sup>(1)</sup> Magnanini, Gazz. chim. ital. vol. 18, pag. 445.

<sup>(2)</sup> Zanetti, loc. cit.

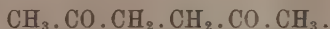
Chimica. — *Il diacetilfurazano*. Nota del dott. LUIGI ALESSANDRI <sup>(1)</sup>, presentata dal Socio A. ANGELI.

Le notizie, che si trovano nella letteratura sul comportamento della diacetilgliossima:

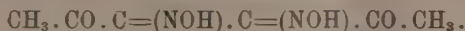


sono quanto mai scarse ed incomplete: tutt'al più W. Sloan Mills <sup>(2)</sup> ne descriveva il perossido, liquido, ottenuto dall'isonitrosoacetone mediante biossido d'azoto.

Non si sapeva invece se la stessa gliossina potesse perdere una molecola d'acqua per dare la corrispondente anidride, vale a dire il furazano, che avrebbe dovuto essere identico al prodotto, che J. Schmidt e K. Th. Widmann <sup>(3)</sup> asseriscono di aver preparato facendo agire l'acido nitrico rosso, fumante sull'acetoniilacetone:



Per le mie esperienze son partito dal prodotto di struttura sicuramente stabilita che K. Thal <sup>(4)</sup> preparò facendo agire l'acido nitroso sull'etere etilico dell'acido diacetilsuccinico, e che perciò deve esser considerato appunto come diisonitrosoacetoniilacetone o diacetilgliossima:



Ora io ho trovato che questo composto si anidrifica con sorprendente facilità: per semplice fusione perde acqua ed assieme a piccole quantità di acido cianidrico ed acetico, fornisce un prodotto, che contiene una molecola d'acqua in meno: nettamente poi e con ottimo rendimento questa anidride si ottiene sciogliendo la gliossima in anidride acetica.

La reazione avviene dunque secondo l'uguaglianza:



Il nuovo derivato è liquido, reagisce facilmente con due molecole di fenilidrazina, di idrossilammina e di semicarbazide e perciò contiene due carbonili; con iodio e potassa dà jodoformio ed ossidato infine con perman-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze.

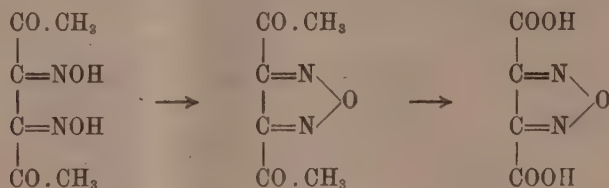
<sup>(2)</sup> Chemical News vol. 88, pag. 227.

<sup>(3)</sup> Berliner Berichte XLII (1909), pag. 1869.

<sup>(4)</sup> Berliner Berichte XXV (1892), pag. 1718.

ganato nelle condizioni opportune fornisce una sostanza identica all'acido furazandicarbonico già descritto da L. Wolff <sup>(1)</sup>.

La serie di trasformazioni subite dalla gliossima si deve dunque esprimere così:



Mentre tutti i fatti sovraesposti non lasciano alcun dubbio sull'andamento della reazione e sulla struttura della nuova sostanza è da porsi in rilievo quanto essa sia diversa dal prodotto che, come ho detto sopra, Schmidt e Widmann ottennero dall'acetonilacetone. Il prodotto di Schmidt e Widmann fonde a 127°-129°, fornisce solamente un monofenilidrazone, un monosemi-carbazone e, reagendo con idrossilammina, soltanto in condizioni speciali dà un derivato, al quale essi assegnarono la struttura della diossima in base ai risultati della sola determinazione di azoto, ma che è profondamente diverso, anche esso, dal corrispondente composto da me ottenuto.

Era noto d'altra parte che già nel 1891 Angeli <sup>(2)</sup>, studiando l'azione dell'acido nitrico concentrato sull'acetonilacetone, ottenne una sostanza, i caratteri della quale corrispondono invece assai bene a quelli del prodotto di Schmidt e Widmann, ma egli n'ebbe però risultati analitici alquanto diversi e le assegnò corrispondentemente una diversa costituzione.

Volli quindi ripetere delle esperienze comparative allo scopo di chiarire questa contraddizione.

I risultati del confronto fra i prodotti ottenuti seguendo le indicazioni di ciascuno degli autori sopra citati non lasciarono alcun dubbio che in entrambi i casi non s'arrivò ad un'unica sostanza. Tutte le proprietà fisiche coincidono perfettamente: la loro mescolanza fonde esattamente alla medesima temperatura a cui fonde ciascuno di essi: ripetendo infine le analisi del prodotto preparato secondo le norme indicate da Schmidt e Widmann ebbi numeri che stanno in ottimo accordo soltanto con le analisi già eseguite da Angeli sul suo prodotto.

In conclusione, pur lasciando impregiudicata la questione della struttura da assegnarsi al derivato ottenuto per azione dell'acido nitrico sopra l'acetonilacetone, la quale esige studi ulteriori, mi pare risulti in modo sicuro da quanto ho esposto, che è da escludersi assolutamente che abbia quella

<sup>(1)</sup> Berliner Berichte XXVIII (1895), pag. 69.

<sup>(2)</sup> Gazz. Chim. It. XXI (1891), vol. II, pag. 36.



del diacetilfurazano dal momento che il prodotto descritto da Schmidt e Widmann non ne possiede nè la composizione nè i caratteri.

#### PARTE SPERIMENTALE.

*Preparazione della diacetilgliosima.* — Gr. 5. dell'etere etilico dell'acido diacetilsuccinico venivano sospesi, secondo le indicazioni di Thal, nella soluzione di gr. 3 di potassa caustica in 100 cc. d'acqua. Lasciando a sè a temperatura ordinaria, dopo 6 a 7 ore i cristalli dell'etere erano passati completamente in soluzione: aggiungevo allora gr. 4 di nitrito sodico sciolti pure in 100 cc. d'acqua ed agitando rendevo il liquido nettamente acido al metilorange mediante acido solforico al 25 %.

A questo punto ho trovato che per estrarre la gliosima dal liquido è molto conveniente saturarlo con solfato ammonico, avanti di sbatterlo con etere solforico: in tali condizioni, anche impiegando non molto solvente, con tre a quattro estrazioni si ricava tutto il prodotto formatosi ed assai puro.

Al contrario estraendo senz'altro la soluzione solforica, in specie se si è ecceduto nell'aggiunta d'acido, si ottiene prodotto reso impuro da molto olio giallo, e per ricavarlo tutto occorre estrarre molte più volte.

Il liquido acido, una volta ch'era stato saturato con solfato ammonico, non presentava più reazione acida, ma trovai che, acidificandolo di nuovo dopo esaurimento con etere, non se ne estraeva ulteriormente che un olio giallo, denso e vischioso.

Operando in tal modo anche il rendimento si avvicinò al massimo indicato da Thal (30 % ca. del teorico), nè venne diminuito sensibilmente riunendo i liquidi di 3 a 5 preparazioni di 5 gr. ciascuna d'etere diacetilsuccinico, dopo averli resi acidi e prima di saturarli con solfato d'ammonio.

Il prodotto greggio, quale l'ottennevo lasciando evaporare in capsula, a temperatura ordinaria, l'estratto eterico fortemente concentrato, era una massa cristallina appena colorata in giallo, che non era necessario affatto di pressare fra carta da filtro, come operava Thal ottenendo prodotto assai meno puro. Bastava, secondo le indicazioni di questo autore di bollirla prima con cloroformio per toglierle le tracce d'olio aderenti: la scioglievo poi in acqua, a caldo, a piccole porzioni per volta e badando a non insistere nel riscaldamento perchè la sostanza è assai decomponibile anche in tali condizioni. Per raffreddamento il composto si separa in prismetti incolori, brillanti che a 150°-152° fondono con vivace sviluppo di gas. Le acque madri evaporate nel vuoto su acido solforico danno un'altra piccola porzione di prodotto, impuro per notevoli quantità d'una sostanza che si decompone vivacemente verso 170°.

*Azione del riscaldamento sulla diacetilgliosima.* — Gr. 2. della diacetilgliosima vennero introdotti in porzioni di gr. 0,5 in stortine di vetro:

queste venivano immerse in un bagno di paraffina mantenuto a 160°-165°. Dopo qualche istante la sostanza fondeva svolgendo vapori che si condensavano facilmente: passò così un poco d'acqua, poi gocce oleose dapprima incolore, infine un po' colorate in bruno.

Terminata la distillazione, badando sempre che la temperatura del bagno non superasse 170°, rimase nelle stortine una resina bruna: il distillato era un liquido assai mobile leggermente colorato, che odorava d'acido acetico: tenuto qualche giorno su acido solforico non dette cristalli e pesava gr. 1,00 ca.

*Azione della fenilidrazina sul prodotto ottenuto per riscaldamento della diacetilgliossima.* — L'olio ottenuto com'è detto sopra, fu trattato senz'altro con leggero eccesso di soluzione di fenilidrazina in acido acetico glaciale. Il liquido ingiallì, si scaldò notevolmente e depose subito dei cristallini gialli. Questi vennero separati alla pompa, lavati con acido acetico e molta acqua e sciolti in alcool bollente, nel quale sono assai poco solubili. Per raffreddamento si ebbero cristallini tozzi, colorati in giallo chiaro, rifrangentissimi, che fondono a 210° con leggero sviluppo gassoso.

gr. 0.1382 di sostanza dettero cc. 29,0 di azoto a 11°,5 e 762 mm. di pressione

per  $C_{18}H_{18}N_6O$       N calcolato 25,15      trovato 25,24.

*Azione dell'anidride acetica sopra la diacetilgliossima.* — Il prodotto ben secco veniva sospeso in anidride acetica (4 cc. di questa per ogni grammo di sostanza) e lasciato a sè a temperatura ordinaria o intiepidendo a b. m., sino a completa soluzione. Riprendevo allora il liquido agitando con soluzione di carbonato sodico e carbonato sodico secco fino a che si aveva effervescenza e la soluzione acquosa mostrava reazione neutra o lievemente alcalina. L'olio, che rimane sospeso nel liquido, viene estratto subito con etere ed il liquido sbattuto ancora una volta o due con etere, impiegando sempre il solvente recuperato. La soluzione eterea, seccata infine con cloruro di calcio, lascia per evaporazione del solvente un olio appena colorato: tenuto su acido solforico e raffreddato con ghiaccio e sal marino non dette cristalli, mantenendosi anzi assai mobile. Ha odore chetonico non sgradevole ed a caldo si scioglie un poco in acqua.

A pressione ordinaria comincia a bollire a 180°: distilla un olio chiaro e mobile, mentre la temperatura d'ebullizione sale gradatamente fino a 195°: a questa temperatura il piccolo residuo rimasto si decompone assai violentemente sviluppando vapori bruni e densi e rimane indietro un carbone spugnoso. A pressione ridotta (12 a 13 mm. di mercurio) distilla quasi completamente bollendo da 85° a 91°: passa un olio chiaro ed incolore, ma il residuo si decompone infine imbrunendo gradatamente, mentre passa un liquido meno denso, che odora d'acido acetico, e la temperatura d'ebullizione discende ad 80°.

L'olio così rettificato a pressione ridotta, bolle a pressione ordinaria, (754 mm.) a 185° ca. e passa quasi totalmente da 185° a 195°: a questa temperatura si ha la decomposizione violenta già descritta con svolgimento d'acido acetico e d'acido cianidrico.

Che anche a pressione ordinaria distilli nella massima parte inalterato lo riscontrai preparando da esso con ottimo rendimento del fenilidrazone identico a quello che descriverò.

L'olio medesimo si scioglie in soluzione di potassa con notevole ingiallimento e la soluzione alcalina trattata con jodio sciolto nella soluzione di joduro potassico dà jodoformio.

*Difenilidrazone del diacetilfurazano ottenuto nel precedente trattamento.* — Ad una piccola quantità dell'olio greggio diluita con acido acetico glaciale si aggiunge soluzione acetica di fenilidrazina in lieve eccesso. Precipita subito una polvere cristallina gialla, che venne spremuta alla pompa, lavata con acido acetico, molta acqua, ed infine sciolta in alcool all'ebullizione. Per raffreddamento il prodotto si separa in bei cristallini tozzi, rifrangentissimi, di color giallo pallido, che fondono a 210° con leggero sviluppo gassoso. gr. 0,2112 di sostanza dettero gr. 0,5011 di CO<sub>2</sub> e gr. 0,1037 di H<sub>2</sub>O. gr. 0,1381 di sostanza dettero cc. 28,8 di azoto a 11°,5 e 762 mm.

di pressione

|                                                      |                   |        |         |
|------------------------------------------------------|-------------------|--------|---------|
| per C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O | calcolati C 64,67 | H 5,39 | N 25,15 |
|                                                      | trovati " 64,71   | " 5,50 | " 25,09 |

La mescolanza di essa col fenilidrazone, preparato dall'olio ottenuto per azione del calore sulla diacetilgliossima, fonde esattamente a 210°, ciò che insieme all'uguaglianza di tutti i loro caratteri conferma l'identità dei due prodotti. Dunque anche per riscaldamento della diacetilgliossima si forma del diacetilfurazano in notevole quantità.

*Diossima del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica.* — A gr. 1,0 dell'olio distillato a pressione ridotta, diluito con poco alcool, venne aggiunta la soluzione acquosa concentratissima di gr. 1,4 di cloridrato di idrossilammina e di gr. 1,06 di carbonato sodico secco. La soluzione fu diluita quindi con acqua ed alcool in modo che tutto stesse in soluzione ed intiepidita a b. m., fu lasciata a sè a temperatura ordinaria per qualche ora. Distillando via tutto l'alcool si separò una goccia d'olio incolore e denso, una piccola porzione del quale distesa su vetro d'orologio si rapprese in cristalli. Avendo messi questi a contatto con l'olio, esso si rapprese tutto in una massa cristallina, che venne separata dal liquido acquoso su filtro e lavata bene con acqua. Il prodotto greggio è alquanto solubile in acqua, poco in benzina, assai in benzolo a caldo non molto a freddo.

Contiene un po' d'un composto che fonde a 85° ca, da cui venne separata la sostanza pura per cristallizzazioni ripetute dal benzolo. Il punto

di fusione del derivato si mantenne infine costante a 128° ed i prismi schiacciati, incolori, vennero seccati a 100° e dettero all'analisi i seguenti numeri: gr. 0,1174 di sostanza dettero cc. 29,6 d'azoto a 11°,5 e 759 mm. di pressione

per  $C_6H_8N_4O_3$       N calcolato 30,43      trovato 30,21.

*Disemicarbazone del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica.* — Gr. 1,0 dell'olio greggio, diluito con poco alcool, venne trattato con la soluzione acquoso-alcoolica di gr. 2 d'acetato sodico cristallizzato e di gr. 1,5 di cloridrato di semicarbazide, in modo che tutto infine formasse una soluzione limpida.

Nel mescolare le due soluzioni si notò riscaldamento e presto si depose una polvere cristallina incolora. Dopo aver lasciato a sè per molte ore a temperatura ordinaria, la soluzione venne diluita con eccesso d'acqua, lasciata nuovamente a sè ed infine i cristalli vennero asciugati alla pompa, lavati con acqua e purificati per l'analisi sciogliendoli in acqua bollente, nella quale si disciolgono pochissimo. La sostanza, che è pochissimo solubile anche in alcool, s'ottiene da ambedue i solventi in aghi corti, minuti ed incolori. Si decompone a 239°-240° con svolgimento di gas.

gr. 0,1235 di sostanza dettero cc. 43,1 di azoto a 12°,5 e 754 mm. di pressione

per  $C_8H_{12}N_8O_3$       N calcolato 41,79      trovato 41,40

*Ossidazione con permanganato del diacetilfurazano ottenuto con anidride acetica.* — A gr. 3,5 dell'olio rettificato a pression ridotta, sospesi in 50 cc. d'acido solforico diluito (1:1) aggiunsi agitando e raffreddando con acqua corrente, a piccole porzioni, gr. 9 di permanganato potassico finamente polverizzato: insistendo molto nell'agitare e lasciando a sè infine per 12 ore non rimasero che tracce di permanganato indecomposto. Avendo riguardo alla decomponibilità del prodotto della reazione, notata da Wolff, non insistei oltre nell'aggiunta d'ossidante e, dopo aver diluito il liquido con 50 cc. di acqua, eliminai il permanganato residuo con alcool metilico. Separai quindi per filtrazione l'ossido di manganese, lo spremetti bene e lo lavai con poca acqua e con dell'etere, che unii poi a quello che mi servì ulteriormente per l'estrazione. Saturai il filtrato con solfato ammonico badando che conservasse reazione acida e lo sbattei più volte con etere. Il primo estratto consisteva in un olio leggermente colorato (probabilmente furazano inalterato) e dette pochi cristalli: le estrazioni successive dettero residui cristallini incolori. Purificai tutte le porzioni cristalline disciogliendole in etere ed aggiungendo benzolo alla soluzione eterea filtrata: cacciando l'etere a b. m. e concentrando il liquido cominciano a deporsi già a caldo dei piccoli cristalli prismatici e tabulari, incolori che fondono con decomposizione e sviluppo gassoso a



176°-177° rammollendosi diversi gradi avanti (<sup>1</sup>). Le acque madri benzoliche dettero un altro poco di prodotto meno puro. I cristalli sono assai igroscopici: i loro caratteri di solubilità coincidono con quelli descritti da Wolff.

Ne preparai il caratteristico sale d'argento disciogliendone una piccola quantità in acqua: la soluzione limpida resa lievemente ammoniacale dette con soluzione di nitrato d'argento un precipitato bianco di fiocchetti cristallini, che vennero raccolti lavati con acqua e seccati nel vuoto su acido solforico sino a peso costante.

Sciolsi la quantità di sale pesata, sospesa in acqua, con acido nitrico e nella soluzione dosai l'argento come cloruro col procedimento consueto. gr. 0,2953 di sostanza dettero gr. 0,2261 di AgCl

per  $C_4O_5N_2Ag_2$  Ag calcolato 58,04 trovato 57,63

Il sale scaldato su lamina di platino esplode violentemente.

*Azione dell'acido nitrico sull'acetoniacetone.* — Trattai successivamente con acido nitrico della densità indicata gr. 5 d'acetoniacetone attenendomi alle norme date da A. Angeli. Terminata la reazione diluivo il liquido con eccesso d'acqua onde si separasse subito tutto il prodotto: lo lavai bene con acqua su filtro alla pompa e lo purificai infine dal benzolo. Ottenni così le grosse tavole incolore e brillanti, che fondevano a 126°, per ulteriore riscaldamento la massa fusa svolgeva gas ed imbruniva: tutto ciò esattamente come descrive l'autore nominato.

Ripetei due volte anche l'esperienza così minutamente descritta da Schmidt con le quantità da lui indicate e seguendo esattamente le sue indicazioni. Il prodotto cristallino, che si separava per diluizione con la quantità voluta d'acqua ed in realtà aveva aderente solo pochissimo olio, lo asciugai senz'altro alla pompa, lavai con acqua e successivamente con etere: infine venne ripetutamente cristallizzato da benzolo.

I cristalli, identici ai già descritti fondevano pure a 126°: li seccai nel vuoto su acido solforico fino a peso costante ed uniformandomi a quanto raccomanda Schmidt condussi le analisi con tutta cautela, facendo passare i prodotti della combustione, nella determinazione di carbonio ed idrogeno, sopra due spirali di rame ridotte tenute ben roventi.

I gr. 0,1939 di sostanza dettero gr. 0,3376 di  $CO_2$  e gr. 0,0505 di  $H_2O$ .  
gr. 0,1510 di sostanza dettero cc. 23,3 di azoto a 12°,5 e 762 mm.  
di pressione

II gr. 0,1938 di sostanza dettero gr. 0,3365 di  $CO_2$  e gr. 0,0495 di  $H_2O$   
per  $C_6H_4N_2O_3$  calcolati C 47,37 H 2,63 N 18,42  
trovati " 47,48 " 2,92 " 18,50  
II " " 47,36 " 2,86 —

(<sup>1</sup>) L. Wolff scrive che l'acido da lui preparato a 174° si contrae e fonde con sviluppo gassoso a 178°.

La mescolanza del prodotto analizzato con quello preparato secondo Angeli fondeva ancora esattamente a  $126^{\circ}$ .

La sostanza non è stabile al permanganato, ma non assorbe i vapori di bromo né a contatto d'esse entra in reazione almeno a temperatura ordinaria.

*Azione dell'idrossilammina sul composto p<sup>o</sup>:  $126^{\circ}$ .* — Gr. 1 di cloridrato d'idrossilammina e gr. 2 d'acetato sodico cristallizzato sciolti in cc 8 d'acqua vennero aggiunti a gr. 1 del prodotto, sospeso in 5 cc. d'alcool. Scaldai a b. m. fino all'ebollizione dell'alcool e tutto passò in soluzione: lasciando poi a se a temperatura ordinaria diverse ore e neppure cacciando tutto l'alcool non depose cristalli. Per la solubilità in acqua del prodotto della reazione convenne evaporare in capsola nel vuoto su acido solforico la soluzione primitiva e quindi estrarre ripetutamente la massa cristallina bollendo a ricadere con etere solforico. Riprendendo con acqua i residui degli estratti eteri, quasi tutto il prodotto passa facilmente in soluzione: rimane indietro una polvere cristallina leggermente colorata in giallo, pochissimo solubile anche in alcool: lavata ancora con acqua e con alcool a  $191^{\circ}$  si decompone assai violentemente con sviluppo gassoso (\*).

La soluzione acquosa del prodotto principale della reazione concentrata fortemente nel vuoto su acido solforico dette infine bei cristalli incolori, che asciugati su piastra porosa furono purificati per analisi dalle xiloli, seccati a  $100^{\circ}$  e fino a peso costante nel vuoto su acido solforico. Fondono a  $158^{\circ}$  con sviluppo di gas

gr. 0.0740 di sostanza dettero gr. 0.1223 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0.0622 di  $\text{H}_2\text{O}$

gr. 0.0939 di sostanza dettero cc. 13.2 d'azoto a  $12^{\circ}$  e 750 mm.

|                                              |           |         |        |         |
|----------------------------------------------|-----------|---------|--------|---------|
| per $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ | calcolati | C 45.49 | H 4.26 | N 19.25 |
|                                              | trovati   | = 45.08 | = 4.88 | = 20.01 |

I risultati della determinazione d'azoto ed anche quelli della determinazione di carbonio ed idrogeno, che risulteranno meno precisa perchè eseguita sulla troppo piccola quantità di sostanza pura che mi era rimasta, concordano assai bene con le percentuali calcolate per il derivato acetico della monossima del prodotto diidrogenato. Per la scarsità del prodotto non ne potrei per ora confermar tale ipotesi con altre esperienze.

Aggiungerò infine che la diacetilglucosmina trattata con acido nitrico concentrato in diverse condizioni di temperatura e di concentrazione non fornì del prodotto p<sup>o</sup>:  $126^{\circ}$ , ma altri composti ben diversi: alcuni liquidi, altri cristallini in piccola quantità, che sarà interessante di studiare.

(\*) Corrisponde bene per le sue proprietà al prodotto, che si decompone a  $197^{\circ}$ , analizzato da Schmidt, ed al quale egli attribuisce la costituzione della diossima del derivato p<sup>o</sup>:  $126^{\circ}$ . Nelle condizioni sopra descritte formandosi soltanto pochissimo, non potrei farne l'analisi.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* <sup>(1)</sup>.  
Nota I di MARIO AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Continuando lo studio sul comportamento reciproco di coppie di sali aventi spiccate analogie chimiche e cristallografiche <sup>(2)</sup>, intrapreso specialmente allo scopo di confrontare, dove è possibile, il loro comportamento a varie temperature, ho preso in esame le coppie fornite dai sali potassici degli ossianidi degli elementi del sesto gruppo del sistema periodico: zolfo, cromo, molibdeno, wolframio.

Dalle sei coppie  $K_2SO_4$ - $K_2CrO_4$ ,  $K_2CrO_4$ - $K_2MoO_4$ ,  $K_2SO_4$ - $K_2MoO_4$ ,  $K_2MoO_4$ - $K_2WO_4$ ,  $K_2CrO_4$ - $K_2WO_4$ ,  $K_2SO_4$ - $K_2WO_4$ , era stata studiata in modo particolare quella  $K_2SO_4$ - $K_2CrO_4$ , per la quale infatti esistono esperienze termiche di Grosebuff <sup>(3)</sup> ed esperienze di solubilità di Hertz <sup>(4)</sup> e di Fock <sup>(5)</sup>; Mallard <sup>(6)</sup> precedentemente aveva eseguito determinazioni ottico-cristallografiche su alcuni cristalli misti. Delle altre 5 coppie era stato osservato qualitativamente l'isomorfismo da Rutgers <sup>(7)</sup>.

Ho voluto compiere lo studio di questi sali in modo, per quanto possibile, completo: e siccome tutti questi sali sono dimorfi, ho sempre cercato di determinare tanto il diagramma di solidificazione, che quello di trasformazione, inoltre quello di solubilità in acqua a temperatura ordinaria. Quest'ultimo non si poté stabilire per le tre coppie con il wolframato perchè le soluzioni acquose di questo sale non sono abbastanza stabili e hanno tendenza a deporre sali diversi dal wolframato normale  $K_2WO_4$ .

Una serie di esperienze ad alta temperatura era stata compiuta da Bocke <sup>(8)</sup> che aveva studiato termicamente le coppie costituite dai tre sali  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Na_2WO_4$ ; i sali sodici però non si prestavano a determinazioni a bassa temperatura perchè cristallizzano con acqua; i sali potassici al contrario cristallizzano anidri.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova diretto dal prof. G. Bruni.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, XX, II, 473 e 572 (1911).

<sup>(3)</sup> Zeit. f. anorg. Ch., 58, 102 (1908).

<sup>(4)</sup> Inaug. Dissertation Berlin, 1895, pag. 24.

<sup>(5)</sup> Zeit. f. Krystall. u. Mineral., 29, 378 (1897).

<sup>(6)</sup> Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie, III, 178.

<sup>(7)</sup> Zeit. f. phys. Ch., 9, 6 (1891).

<sup>(8)</sup> Zeit. f. anorg. Ch., 50, 355 (1906).

## I. — Ricerche di solubilità.

Il metodo seguito in queste ricerche è quello comunemente usato e descritto nella Nota precedente. Le ricerche furono eseguite alla temperatura di 25°.

La solubilità dei sali puri in acqua a 25° risultò:

|                   |            |           |                  |       |
|-------------------|------------|-----------|------------------|-------|
| in 100 gr. acqua: | $K_2SO_4$  | gr. 12.10 | corrisp. mgrmol. | 69.88 |
|                   | $K_2CrO_4$ | " 64.62   | " "              | 332.3 |
|                   | $K_2MoO_4$ | " 184.6   | " "              | 774.7 |

Alla stessa temperatura la solubilità del solfato in 100 gr. acqua, è secondo Trevor 12.04 gr., la solubilità del cromato pure in 100 gr. è 62.5 gr. secondo Etard, 64.2 gr. secondo Alluard, 64.5 gr. secondo Nordenskjold e Lindstrom. <sup>(1)</sup>.

Per il molibdato mancavano dati precisi di solubilità.

Ho voluto anzitutto accertarmi se il molibdato potassico a 25° cristallizzasse anidro e se si mantenesse stabile in soluzione; infatti secondo Svanberg e Struve <sup>(2)</sup> esso cristallizza con  $\frac{1}{2} H_2O$ , secondo Ullik <sup>(3)</sup> esso conterrebbe solo piccole quantità di acqua incluse meccanicamente. Ho fatto esperienze a questo proposito facendo cristallizzare soluzioni sature alla temperatura di 25°; i cristalli ottenuti, essiccati a freddo su cloruro di calcio, non diedero per riscaldamento a 140° perdita di peso apprezzabile. Anche il sale tenuto a contatto a 25° con acqua si mantenne anidro e analizzato successivamente diede un contenuto in  $MoO_3$  del 60.36 % (teorico 60.43 %).

### 1. Solfato-Cromato.

Come ho accennato precedentemente l'equilibrio fra questa coppia di sali a bassa temperatura era stato studiato da Hertz e da Fock. I risultati di questi autori, mentre concordano sulla completa solubilità allo stato solido fra i due sali, sono discordi sulla relazione che esiste tra le composizioni delle soluzioni e quella dei cristalli con esse in equilibrio; secondo Hertz essa è del tipo II di Roozeboom <sup>(4)</sup>, secondo Fock del tipo I, cioè il sale più solubile, il cromato, si troverebbe costantemente in rapporto superiore nella soluzione che nei cristalli.

<sup>(1)</sup> Seidell. *Solubilities*. 1911.

<sup>(2)</sup> Gmelin-Krant, *Handbuch anorg. Chemie*, III, 1°, 977.

<sup>(3)</sup> Ibidem.

<sup>(4)</sup> Zeit. f. phys. Ch. 8, 304 (1891).



Date queste diversità di risultati e perchè i due autori avevano espresso le quantità di sale sciolte riferendole al volume della soluzione e non al peso del solvente, ho stimato opportuno ripetere anche lo studio di questa coppia.

L'analisi dei cristalli e del residuo d'evaporazione delle soluzioni venne compiuta titolando il cromato con ioduro potassico e iposolfito sodico: per differenza venne dedotta la quantità di solfato presente.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA I.

| Numero | Solubilità in 100 gr. di acqua |            |             |            | Concentrazioni<br>in peso |           | Concentrazioni<br>molecolari |           |
|--------|--------------------------------|------------|-------------|------------|---------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
|        | grammi                         |            | mgrmolecole |            | % $K_2CrO_4$              |           | % $K_2CrO_4$                 |           |
|        | $K_2SO_4$                      | $K_2CrO_4$ | $K_2SO_4$   | $K_2CrO_4$ | Soluzione                 | Cristalli | Soluzione                    | Cristalli |
| 1      | 12.10                          | 0.00       | 69.88       | 0.00       | 0.00                      | 0.00      | 0.00                         | 0.00      |
| 2      | 10.86                          | 1.94       | 62.28       | 10.21      | 15.09                     | 0.33      | 13.75                        | 0.29      |
| 3      | 10.25                          | 4.36       | 58.78       | 22.44      | 29.86                     | 0.66      | 27.64                        | 0.60      |
| 4      | 8.98                           | 7.81       | 51.50       | 40.20      | 46.53                     | 1.47      | 43.84                        | 1.32      |
| 5      | 7.12                           | 14.65      | 40.86       | 75.34      | 67.27                     | 2.55      | 64.84                        | 2.29      |
| 6      | 5.72                           | 20.83      | 32.80       | 107.15     | 78.46                     | 4.04      | 76.64                        | 3.64      |
| 7      | 4.82                           | 27.36      | 27.65       | 140.7      | 84.22                     | 6.28      | 82.72                        | 5.66      |
| 8      | 3.33                           | 40.93      | 19.10       | 210.6      | 92.46                     | 11.98     | 91.66                        | 10.88     |
| 9      | 2.36                           | 51.81      | 13.53       | 266.5      | 95.65                     | 21.89     | 95.17                        | 20.06     |
| 10     | 1.84                           | 58.40      | 10.55       | 300.4      | 96.94                     | 38.69     | 96.60                        | 36.14     |
| 11     | 1.17                           | 61.39      | 7.51        | 315.7      | 97.94                     | 62.28     | 97.72                        | 59.70     |
| 12     | 0.76                           | 63.09      | 4.35        | 324.5      | 98.54                     | 82.84     | 98.40                        | 81.24     |
| 13     | 0.00                           | 64.62      | 0.00        | 332.3      | 100.00                    | 100.00    | 100.00                       | 100.00    |

Nelle soluzioni miste i due sali hanno concentrazioni intermedie a quelle delle soluzioni dei singoli sali: la isoterma di solubilità (fig. 1) è

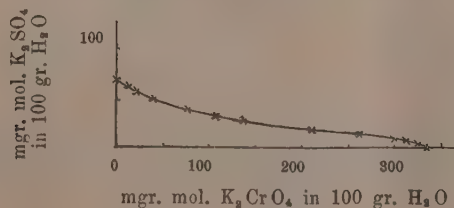


Fig. 1.

una curva continua che congiunge i due punti rappresentanti le soluzioni sature dei singoli sali.

Se si considera la variazione del rapporto tra i due sali nelle soluzioni e nei cristalli si osserva che variando il rapporto tra i sali nei cristalli, varia sempre anche quello nella soluzione. Graficamente questa variazione è data da una curva del tipo rappresentato dalla figura 2 (schematica: tipo I

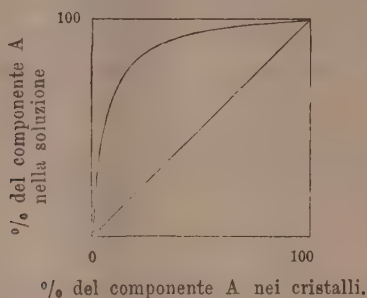
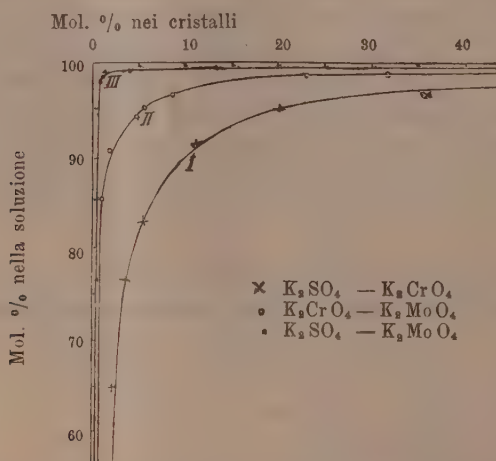


FIG. 2.

di Roozeboom): la curva è continua e giace tutta a sinistra della diagonale: la solubilità allo stato solido tra i due sali è completa e dei due sali il più solubile è sempre in maggior proporzione nella soluzione che nei cristalli. Le mie esperienze confermano quindi i risultati di Fock. Nella figura 3,



Le curve sono riferite al sale più solubile cioè al secondo della coppia.

FIG. 3.

curva I, è tracciato in base ai dati d'analisi il tratto di curva (reale) intermedio; facilmente si può figurare come questa si prolunghi ai punti di concentrazione massima e nulla di cromato nei cristalli e nella soluzione.

## 2. Cromato-Molibdato.

L'analisi del residuo d'evaporazione dei cristalli fu eseguita determinando nell'insieme dei due sali il molibdato: venne precipitato dalle soluzioni acide il molibdeno con idrogeno solforato e il solfuro così ottenuto venne trasformato per moderato riscaldamento in anidride molibdica e come tale pesato.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA II.

| Numero | Solubilità in 100 gr. di acqua |            |             |            | Concentrazioni<br>in peso |           | Concentrazioni<br>molecolari |           |
|--------|--------------------------------|------------|-------------|------------|---------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
|        | grammi                         |            | mgrmolecole |            | % $K_2MoO_4$              |           | % $K_2MoO_4$                 |           |
|        | $K_2CrO_4$                     | $K_2MoO_4$ | $K_2CrO_4$  | $K_2MoO_4$ | Soluzione                 | Cristalli | Soluzione                    | Cristalli |
| 1      | 64.62                          | 0.00       | 332.3       | 0.00       | 0.00                      | 0.00      | 0.00                         | 0.00      |
| 2      | 49.59                          | 15.37      | 255.1       | 64.50      | 23.66                     | 0.35      | 20.18                        | 0.28      |
| 3      | 38.90                          | 38.79      | 204.7       | 162.0      | 49.90                     | 0.57      | 44.34                        | 0.46      |
| 4      | 33.21                          | 50.96      | 170.8       | 213.0      | 60.54                     | 0.94      | 55.56                        | 0.76      |
| 5      | 14.13                          | 98.72      | 72.68       | 414.3      | 87.50                     | 1.25      | 85.10                        | 1.02      |
| 6      | 10.07                          | 118.8      | 51.79       | 498.5      | 92.19                     | 2.58      | 90.57                        | 2.11      |
| 7      | 10.24                          | 119.9      | 52.67       | 503.1      | 92.20                     | 2.98      | 90.58                        | 2.44      |
| 8      | 7.12                           | 137.8      | 36.66       | 578.1      | 95.10                     | 5.32      | 94.20                        | 4.70      |
| 9      | 6.32                           | 157.2      | 32.51       | 659.7      | 96.14                     | 6.74      | 95.32                        | 5.56      |
| 10     | 4.92                           | 165.4      | 25.31       | 694.1      | 97.12                     | 10.34     | 96.49                        | 8.59      |
| 11     | 2.14                           | 180.8      | 11.01       | 758.7      | 98.89                     | 26.80     | 98.58                        | 23.00     |
| 12     | 1.70                           | 183.0      | 8.74        | 767.9      | 99.08                     | 36.21     | 98.89                        | 31.64     |
| 13     | 0.00                           | 184.6      | 0.00        | 774.7      | 100.00                    | 100.00    | 100.00                       | 100.00    |

Malgrado parecchi tentativi non fu possibile preparare soluzioni in equilibrio non cristalli contenenti più di 36.21 %  $K_2MoO_4$ . Dalle esperienze

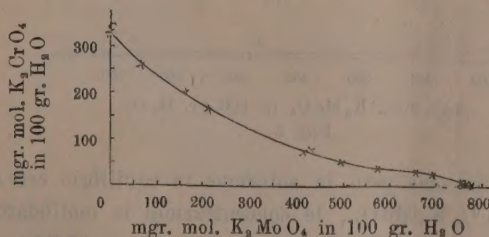


FIG. 4.

che fu possibile compiere risulta che anche per questa coppia i due sali hanno nelle soluzioni miste concentrazioni intermedie e l'isoterma di solubilità (fig. 4) è una curva continua di forma simile alla precedente.

Anche il rapporto tra i due sali nella soluzione e nei cristalli varia in modo analogo che per il solfato-cromato (fig. 3, curva II): in questa coppia la curva s'avvicina alla ordinata e alla parallela all'ascissa, il che mostra una maggiore tendenza d'un componente della coppia a passare in soluzione.

### 3. Solfato-Molibdato.

La composizione dei cristalli e delle soluzioni fu determinata analizzando gli uni e le altre come per la coppia precedente.

I risultati d'analisi sono esposti nella tabella seguente:

TABELLA III.

| Numero | Solubilità in 100 gr. di acqua |            |             |            | Concentrazioni in peso |           | Concentrazioni molecolari |           |
|--------|--------------------------------|------------|-------------|------------|------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
|        | grammi                         |            | mgrmolecole |            | ‰ $K_2MoO_4$           |           | ‰ $K_2MoO_4$              |           |
|        | $K_2SO_4$                      | $K_2MoO_4$ | $K_2SO_4$   | $K_2MoO_4$ | Soluzione              | Cristalli | Soluzione                 | Cristalli |
|        | $K_2SO_4$                      | $K_2MoO_4$ | $K_2SO_4$   | $K_2MoO_4$ | Soluzione              | Cristalli | Soluzione                 | Cristalli |
| 1      | 12.10                          | 0.00       | 69.88       | 0.00       | 0.00                   | 0.00      | 0.00                      | 0.00      |
| 2      | 8.55                           | 4.73       | 49.04       | 19.85      | 35.62                  | 0.25      | 28.80                     | 0.18      |
| 3      | 3.95                           | 17.48      | 22.65       | 73.35      | 81.57                  | 0.42      | 76.41                     | 0.30      |
| 4      | 2.13                           | 45.89      | 12.21       | 192.6      | 95.57                  | 0.82      | 94.35                     | 0.60      |
| 5      | 1.50                           | 99.49      | 8.60        | 417.5      | 98.52                  | 1.02      | 98.00                     | 0.74      |
| 6      | 1.27                           | 107.5      | 7.28        | 451.1      | 98.80                  | 1.45      | 98.40                     | 1.06      |
| 7      | 0.98                           | 127.2      | 5.62        | 533.8      | 99.22                  | 1.67      | 98.96                     | 1.22      |
| 8      | 0.72                           | 177.0      | 4.13        | 742.8      | 99.60                  | 5.25      | 99.44                     | 3.90      |
| 9      | 0.46                           | 180.7      | 2.64        | 758.3      | 99.75                  | 17.24     | 99.66                     | 13.20     |
| 10     | 0.00                           | 184.6      | 0.00        | 774.7      | 100.00                 | 100.00    | 100.00                    | 100.00    |

A causa della grande differenza di solubilità tra i due sali la composizione massima ottenuta dei cristalli in equilibrio con la soluzione fu di

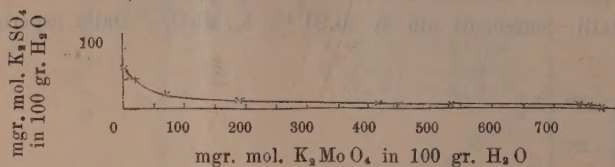


FIG. 5.

17.24 ‰  $K_2MoO_4$ . Siccome però la soluzione in equilibrio con questi cristalli contiene 99.75 ‰  $K_2MoO_4$ , le concentrazioni in molibdato delle soluzioni in equilibrio con cristalli di contenuto superiore a 17.24 ‰ sarebbero tali che le differenze sfuggirebbero ai possibili errori d'analisi.

Anche per questa coppia le esperienze che si poterono eseguire mostrebbero che l'isoterma di solubilità (fig. 5) è una curva continua di forma simile alle precedenti.



Il rapporto tra i due sali nelle soluzioni e nei cristalli varierebbe in modo analogo che per le precedenti coppie (fig. 3, curva III): qui la curvatura della curva è molto minore, e la curva è quasi parallela all'asse delle ordinate e delle ascisse appunto per la grande differenza di solubilità fra i due sali.

Non si può affermare in via assoluta che l'isoterma di solubilità e la curva rappresentatrice la relazione tra le concentrazioni dei due sali nei cristalli e nelle soluzioni sieno continue, o che invece la prima sia costituita di due rami, di cui uno brevissimo, incontrantisi in un punto multiplo, e la seconda sia per qualche tratto parallela alle ascisse: mi sembra però che l'andamento generale delle curve sia piuttosto favorevole alla prima interpretazione.

Chimica. — *Il sistema ternario*  $\text{Sb} + \text{As} + \text{I}$ . Nota I di E. QUERCIGH, presentata dal Corrispondente A. PIUTTI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.

Il rapporto tra i due è tale che, se si considera in  
 questa relazione il rapporto tra le due variabili, si trova  
 che la derivata della prima rispetto alla seconda è uguale  
 alla derivata della seconda rispetto alla prima, moltiplicata  
 per il rapporto tra le due variabili.

Non si può affermare che in generale si abbia  
 una relazione tra le due variabili, ma si può dire che  
 in alcuni casi si ha una relazione tra le due variabili, e  
 in altri casi no. In ogni caso, la derivata della prima  
 rispetto alla seconda è uguale alla derivata della seconda  
 rispetto alla prima, moltiplicata per il rapporto tra le due  
 variabili.

La derivata della prima rispetto alla seconda è uguale  
 alla derivata della seconda rispetto alla prima, moltiplicata  
 per il rapporto tra le due variabili.

Questa relazione è valida per le due variabili.

| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |
| M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. | M. M. |

La derivata della prima rispetto alla seconda è uguale  
 alla derivata della seconda rispetto alla prima, moltiplicata  
 per il rapporto tra le due variabili.